

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Shigehisa TAMAGAWA

Conf.

Application No. NEW NON-PROVISIONAL

Group

Filed March 26, 2004

Examiner

IMAGE RECORDING MATERIAL, SUPPORT FOR THE IMAGE RECORDING
MATERIAL AND PROCESS OF MANUFACTURING THE SUPPORT

CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 26, 2004

Sir:

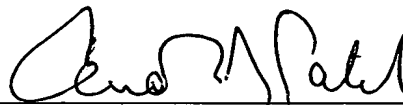
Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the
priority filing date of the following application(s) for the
above-entitled U.S. application under the provisions of 35
U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003-181411	June 25, 2003

Certified copy(ies) of the above-noted application(s)
is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON



Andrew J. Patch, Reg. No. 32,925
745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
Telephone (703) 521-2297
Telefax (703) 685-0573
703) 979-4709

AJP/maf

Attachment(s): 1 Certified Copy(ies)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 8 1 4 1 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 8 1 4 1 1]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 1 3 4 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF010-03P

【提出日】 平成15年 6月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 玉川 重久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107515

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣田 浩一

【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【電話番号】 03-5304-1471

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-344386

【出願日】 平成14年11月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 124292

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0100717

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録材料用支持体及びその製造方法並びに画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも原紙を含む画像記録材料用支持体において、前記原紙における地合指数（絞り 1. 0 mm）が 8 0 以上であることを特徴とする画像記録材料用支持体。

【請求項 2】 支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃にて 3 0 秒間接触させた前後における地合指数（絞り 1. 0 mm）の変化量（接触前の地合指数－接触後の地合指数）が 1 0 以下である請求項 1 に記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 3】 原紙の密度が 0. 9 5 g / c m ³ 以上である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 4】 支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃にて 3 0 秒間接触させた前後における密度変化量（接触前の密度－接触後の密度）が 0 . 0 5 g / c m ³ 以下である請求項 3 に記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 5】 原紙が、振幅 1 0 mm 以上のシェーキを有する抄紙機を用いて抄紙される請求項 1 から 4 のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 6】 原紙が、4 0 ～ 1 0 0 メッシュのワイヤーを有するダンデーロールを有する抄紙機を用いて抄紙される請求項 1 から 5 のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 7】 原紙が、重量平均繊維長 0. 4 5 ～ 0. 6 5 mm のパルプ紙料を用い、表面温度が 1 4 0 ℃以上の金属ロールを備えたカレンダーを有する抄紙機を用いて抄紙される請求項 1 から 6 のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 8】 原紙の少なくとも画像形成層を設ける側の表面に、撥水剤、サイズ剤、耐水化剤及び表面処理剤から選択される少なくとも 1 種を塗布又は含浸させた請求項 1 から 7 のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 9】 原紙の少なくとも一方の表面が、水系ポリマー含有塗布液で塗工されている請求項 1 から 8 のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 10】 原紙の少なくとも一方の表面が、ポリオレフィン樹脂で被覆されている請求項 1 から 9 のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。

【請求項 11】 パルプ紙料を抄紙して原紙を作製する抄紙工程を少なくとも含み、該抄紙工程において、(1) 振幅 10 mm 以上のシェーキを用いるシェーキング処理、(2) 40～100 メッシュのワイヤーを有するダンデーロールを用いるダンデーロール処理、及び(3) 表面温度が 140℃以上の金属ロールを有するカレンダーを用いるカレンダー処理から選択される少なくともいずれかを行うことを特徴とする画像記録材料用支持体の製造方法。

【請求項 12】 シェーキング処理、ダンデーロール処理及びカレンダー処理の少なくともいずれかが長網式抄紙機を用いて行われる請求項 11 に記載の画像記録材料用支持体の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 から 10 のいずれかに記載の画像記録材料用支持体と、該支持体上に設けられた画像形成層を少なくとも有することを特徴とする画像記録材料。

【請求項 14】 電子写真材料、感熱材料、インクジェット記録材料、昇華転写材料、銀塩写真材料及び熱転写材料から選択される少なくともいずれかである請求項 13 に記載の画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、極めて平滑性に優れ、かつ、銀塩写真と同等の高画質な画像を形成することができる画像記録材料用支持体及び該画像記録材料用支持体の製造方法、並びに、該画像記録材料用支持体を用いた画像記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、平滑性に優れ、かつ、高画質の画像を形成するため、画像記録材料用支持体の密度及び地合指数を調整することが試みられている。例えば、印刷後の混色にじみ及び濃度ムラを改善するため、みかけ密度を 0.80～0.90 g/cm³ とし、地合指数を 20 以上に調製したインクジェット用記録紙が提案さ

れている（特許文献 1 参照）。また、通紙性、及び印刷後の印刷物の外観と印刷面の画質を向上させるため、電子写真用転写紙の密度を低下させて、地合指数を 2 5 以上に調整した電子写真用転写紙が提案されている（特許文献 2 参照）。

【0 0 0 3】

しかし、この場合、前記地合指数を調整した記録材料は、いずれも、平面性を十分に向上させるには、記録材料の密度を高くしなければならず、銀塩写真と同レベルの高画質な画像を得るためには、地合指数を極めて高くする必要があり、十分満足できる性能を有する画像記録材料用支持体及び画像記録材料は、未だ提供されていないのが現状である。

【0 0 0 4】

【特許文献 1】

特開平 8 - 1 1 4 2 4 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 3 9 7 3 6 号公報

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、極めて平滑性が優れ、かつ、銀塩写真と同レベルの高画質な画像を形成可能な画像記録材料用支持体、及び該画像記録材料用支持体の製造方法、並びに、該画像記録材料用支持体を用いた画像記録材料を提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

< 1 > 少なくとも原紙を含む画像記録材料用支持体において、前記原紙における地合指数（絞り 1 . 0 mm）が 8 0 以上であることを特徴とする画像記録材料用支持体である。

< 2 > 支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃にて 3 0 秒間接触させた前後における地合指数（絞り 1 . 0 mm）の変化量（接触前の地合指数

一接触後の地合指数)が10以下である前記<1>に記載の画像記録材料用支持体である。

<3> 原紙の密度が 0.95 g/cm^3 以上である前記<1>から<2>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<4> 支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を 20°C にて30秒間接触させた前後における密度変化量(接触前の密度-接触後の密度)が 0.05 g/cm^3 以下である前記<3>に記載の画像記録材料用支持体である。

<5> 原紙が、振幅10mm以上のシェーキを有する抄紙機を用いて抄紙される前記<1>から<4>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<6> 原紙が、40~100メッシュのワイヤーを有するダンデーロールを有する抄紙機を用いて抄紙される前記<1>から<5>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<7> 原紙が、重量平均繊維長 $0.45\sim 0.65\text{ mm}$ のパルプ紙料を用い、表面温度が 140°C 以上の金属ロールを備えたカレンダーを有する抄紙機を用いて抄紙される前記<1>から<6>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<8> 原紙の少なくとも画像形成層を設ける側の表面に、撥水剤、サイズ剤、耐水化剤及び表面処理剤から選択される少なくとも1種を塗布又は含浸させた前記<1>から<7>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<9> 原紙の少なくとも一方の表面が、水系ポリマー含有塗布液で塗工されている前記<1>から<8>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<10> 原紙の少なくとも一方の表面が、ポリオレフィン樹脂で被覆されている前記<1>から<9>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<11> パルプ紙料を抄紙して原紙を作製する抄紙工程を少なくとも含み、該抄紙工程において、(1)振幅10mm以上のシェーキを用いるシェーキング処理、(2)40~100メッシュのワイヤーを有するダンデーロールを用いるダンデーロール処理、及び(3)表面温度が 140°C 以上の金属ロールを有するカレンダーを用いるカレンダー処理から選択される少なくともいずれかを行うことを特徴とする画像記録材料用支持体の製造方法である

< 1 2 > シェーキング処理、ダンデーロール処理及びカレンダー処理の少なくともいずれかが長網式抄紙機を用いて行われる前記< 1 1 >に記載の画像記録材料用支持体の製造方法である。

< 1 3 > 前記< 1 >から< 1 0 >のいずれかに記載の画像記録材料用支持体と、該支持体上に設けられた画像形成層を少なくとも有することを特徴とする画像記録材料である。

< 1 4 > 電子写真材料、感熱材料、インクジェット記録材料、昇華転写材料、銀塩写真材料及び熱転写材料から選択される少なくともいずれかである前記< 1 3 >に記載の画像記録材料である。

【 0 0 0 7 】

本発明の画像記録材料用支持体は、少なくとも原紙を含む画像記録材料用支持体において、前記原紙における地合指数（絞り 1 . 0 mm）が 8 0 以上である。また、該支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃にて 3 0 秒間接触させた前後における地合指数（絞り 1 . 0 mm）の変化（接触前の地合指数－接触後の地合指数）は 1 0 以下が好ましい。その結果、極めて平滑性に優れ、かつ、銀塩写真と同レベルの高画質な画像を形成することができる。

【 0 0 0 8 】

本発明の画像記録材料用支持体の製造方法は、パルプ紙料を抄紙して原紙を製作する抄紙工程を少なくとも含む画像記録材料用支持体の製造方法であって、前記抄紙工程において、（１）振幅 1 0 mm 以上のシェーキを用いるシェーキング処理、（２）4 0 ～ 1 0 0 メッシュのワイヤーを有するダンデーロールを用いるダンデーロール処理、及び（３）表面温度が 1 4 0 ℃以上の金属ロールを有するカレンダーを用いるカレンダー処理から選択される少なくともいずれかの処理が行われる。該本発明の画像記録材料用支持体の製造方法においては、抄紙工程において、シェーキング処理、ダンデーロール処理及びカレンダー処理の少なくともいずれかが行われる。その結果、極めて平滑性が優れ、かつ、銀塩写真と同レベルの高画質な画像を形成可能な画像記録材料用支持体を効率良く製造することができる。

【 0 0 0 9 】

本発明の画像記録材料は、本発明の前記画像記録材料用支持体と、該支持体上に設けられた画像形成層を少なくとも有する。本発明の画像記録材料においては、極めて平滑性が優れ、かつ、銀塩写真と同レベルの高画質な画像を形成可能であり、特に、電子写真材料、感熱材料、インクジェット記録材料、昇華転写材料、銀塩写真材料及び熱転写材料から選択されるいずれかに好適である。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

（画像記録用支持体）

本発明の画像記録材料用支持体は、少なくとも原紙を含む画像記録材料用支持体において、前記原紙における地合指数（絞り 1. 0 mm）が 8 0 以上であり、必要に応じてその他の層を含む。

【 0 0 1 1 】

前記画像記録材料用支持体の原紙における地合指数（絞り 1. 0 mm）は 8 0 以上であることが必要であり、1 0 0 以上が好ましい。なお、前記地合指数の上限値は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができないが、1 2 0 以下が好ましい。

前記地合指数（絞り 1. 0 mm）が、8 0 未満であると、支持体の平滑性が不十分となり、銀塩写真と同レベルの高画質な画像が得られないことがある。

前記画像記録材料用支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃ にて 3 0 秒間接触させた前後における地合指数（絞り 1. 0 mm）の変化量（接触前の地合指数－接触後の地合指数）は 1 0 以下が好ましく、7 以下がより好ましい。

前記地合指数の変化量が、1 0 を超えると、支持体の平面性が不十分となることがある。

【 0 0 1 2 】

ここで、前記地合指数は、下記条件により、M/K s y s t e m 社製の「3-Dシートアナライザー」を使用して測定できる。原紙 3 枚について地合指数を測定し、その平均値で表す。なお、前記地合指数は、その値が大きいほど、地合がよいことを示し、前記地合指数が高くなると、紙の質量分布幅が狭くなり、より

均一な原紙であることを意味する。

〔測定条件〕

測定面積 ： 1 0 c m × 1 0 c m

測定ポイント数： 6 5 5 3 6 ポイント

絞りの直径 ： 1 . 0 m m

なお、絞り直径を 0 . 5 m m として測定した地合指数（絞り 0 . 5 m m）は、5 0 以上が好ましく、8 0 以上がより好ましい。

【 0 0 1 3 】

前記地合指数の具体的な測定方法としては、まず、3-Dシートアナライザーの回転ドラム上にサンプルを取り付け、ドラム軸上に取り付けた光源と、これに対向配置されたドラム外側のフォトディテクターによって、サンプルにおける局部的な坪量差を光量差として測定する。このときの測定対象範囲は、フォトディテクターの入光部に取り付けられた絞りの直径で規定される。次いで、その光量差（偏差）を増幅し、A/D変換し、64の光測定的な坪量階級に分類し、1回のスキャンで65, 536個のデータを取り、そのデータ分のヒストグラム度数を得る。そして、そのヒストグラムの最高度数（ピーク値）を64の微小坪量に相当する階級に分類されたもののうち、100以上の度数を持つ階級の数で割り、それを1/100にした値が地合指数として算出される。

【 0 0 1 4 】

前記画像記録材料用支持体における原紙の密度は0.95 g/cm³以上が好ましく、1.00 g/cm³以上がより好ましい。前記密度が、0.95 g/cm³未満であると、平滑性が十分に向上しないことがある。

【 0 0 1 5 】

また、前記画像記録材料用支持体は、上記原紙の密度範囲を満たした上で、前記支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を20℃にて30秒間接触させた前後における密度変化量（接触前の密度－接触後の密度）は0.05 g/cm³以下が好ましい。

前記密度変化量が、0.05 g/cm³を超えると、支持体の平面性が不十分となることがある。

【0016】

前記原紙は、平滑性を向上させて、高画質な画像を形成するため、振幅が10 mm以上のシェーキを有する抄紙機を用いて抄紙されることが好ましい。前記振幅は15 mm以上がより好ましい。

前記原紙は、平滑性を向上させて、高画質な画像を形成するため、40～100メッシュのワイヤーを有するダンデーロールを有する抄紙機を用いて抄紙されることが好ましい。

また、前記原紙は、平滑性を向上させて、高画質な画像を形成するため、重量平均繊維長が0.45～0.65 mmのパルプ紙料を用い、表面温度が140℃以上の金属ロールを備えたカレンダーを有する抄紙機を用いて抄紙されることが好ましい。

前記原紙は、平滑性を向上させて、高画質な画像を形成するため、長網式抄紙機による抄紙工程において、スラリージェット速度／ワイヤー速度比（以下、「J／W比」と称することがある）は、0.9～1.0が好ましく、0.95～1.05がより好ましい。

また、前記抄紙工程において、ワイヤーとして振幅10 mm以上のシェーキを有する抄紙機を用いてシェーキングを行うことが好ましい。更に、抄紙工程の後半において、40～100メッシュのワイヤーを有するダンデーロールを有する抄紙機を用いることが好ましい。

【0017】

前記原紙としては、例えば、上質紙や、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、株式会社コロナ社刊（昭和54年）（223）～（240）頁記載の紙等が好適なものとして挙げられる。

【0018】

前記原紙の原料として使用できるパルプとしては、原紙の表面平滑性、剛性及び寸法安定性（カール性）を同時にバランス良く、かつ十分なレベルにまで向上させる点から、広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）が望ましいが、針葉樹晒クラフトパルプ（NBKP）、広葉樹サルファイトパルプ（LBS P）等を使用することもできる。

パルプ繊維は、繊維長のもともと短い広葉樹パルプを主体に使用することが適当である。

パルプの叩解には、ビータヤリファイナー等を使用できる。

【0019】

前記原紙のカナダ標準濾水度は、200～440ml C. S. F. が好ましく、250～380ml C. S. F. がより好ましい。

パルプを叩解した後に得られるパルプスラリー（以下、「パルプ紙料」と称することがある）には、必要に応じて、各種添加剤、例えば、填料、乾燥紙力増強剤、サイズ剤、湿潤紙力増強剤、定着剤、pH調整剤、その他の薬剤などを添加することができる。

【0020】

前記填料としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、白土、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、等が挙げられる。

前記乾燥紙力増強剤としては、例えば、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、アニオン化ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、等が挙げられる。

前記サイズ剤としては、例えば、脂肪酸塩、ロジン、マレイン化ロジン等のロジン誘導体、パラフィンワックス、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水琥珀酸（ASA）、エポキシ化脂肪酸アミド等の高級脂肪酸を含有する化合物、等が挙げられる。

前記湿潤紙力増強剤としては、例えば、ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂、等が挙げられる。

前記定着剤としては、例えば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の多価金属塩、カチオン化澱粉等のカチオン性ポリマー等が挙げられる。

前記pH調整剤としては、例えば、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、等が挙げられる。

前記その他の薬剤としては、例えば、消泡剤、染料、スライムコントロール剤、蛍光増白剤、等が挙げられる。

また更に必要に応じて、柔軟化剤等を添加することもできる。該柔軟化剤としては、例えば、新・紙加工便覧（紙葉タイム社編）554～555頁（1980年発行）に記載されている。

【0021】

表面サイズ処理に使用される処理液には、例えば、水溶性高分子化合物、耐水性物質、顔料、染料、などが含まれていてもよい。

前記水溶性高分子化合物としては、例えば、カチオン化澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースサルフェート、ゼラチン、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム、スチレンー無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

前記耐水性物質としては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、塩化ビニリデン共重合体、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン等が挙げられる。

前記顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタン等が挙げられる。

【0022】

前記原紙としては、例えば、電子写真用受像シートに使用する場合には、該電子写真用受像シートの剛性及び寸法安定性（カール性）の向上を図る点で、縦方向ヤング率（ E_a ）と横方向ヤング率（ E_b ）との比（ E_a/E_b ）が1.5～2.0の範囲にあることが好ましい。前記比（ E_a/E_b ）が、上記範囲を外れると、電子写真用受像シートの剛性や、カール性が悪くなり易く、搬送時の走行性に支障をきたすことになることがある。

【0023】

一般に、紙の「こし」は、叩解の様式の相違に基づいて異なることが分かっており、叩解後、抄紙してなる紙が持つ弾性力（率）を紙の「こし」の程度を表す重要な因子として用いることができる。特に、紙が持つ粘弾性体の物性を示す動的弾性率と密度との関係を利用し、これに超音波振動素子を使って紙中を伝播する音速を測定することにより、紙の弾性率を下記の数式から求めることができる

$$E = \rho c^2 (1 - n^2)$$

ただし、前記数式中、 E は、動的弾性率を表す。 ρ は、密度を表す。 c は、紙中の音速を表す。 n は、ポアソン比を表す。

【0024】

また、通常の紙の場合、 $n = 0.2$ 程度であるため、下記数式で計算しても大差なく、算出することができる。

$$E = \rho c^2$$

即ち、前記紙の密度及び音速を測定することができれば、容易に弾性率を求めることができる。前記数式において、音速を測定する場合には、ソニックテスター SST-110 型（野村商事（株）製）等の公知の各種機器を用いることができる。

【0025】

前記原紙には、表面に所望の中心線平均粗さを付与するため、例えば、繊維長分布（例えば、24メッシュスクリーン残留分と、42メッシュスクリーン残留分との合計が、例えば、20～45質量%であり、かつ24メッシュスクリーン残留分が5質量%以下）のパルプ繊維を使用するのが好ましい（特開昭58-68037号公報参照）。また、マシンカレンダー及びスーパーカレンダー等で熱及び圧力を加えて表面処理することにより、中心線平均粗さを調整することができる。

【0026】

前記原紙の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、30～500 μm が好ましく、50～300 μm がより好ましく、100～250 μm が更に好ましい。前記原紙の坪量は、50～250 g/m^2 が好ましく、100～200 g/m^2 がより好ましい。

【0027】

高い光沢度を有する原紙は、例えば、該原紙の画像形成層を設ける面（以下、「表面」と称することがある）を、高温のソフトカレンダー処理を行うことによって、調製することができる。

例えば、原紙の表面に、高温の金属ロールの表面が接するようにソフトカレンダー処理することによって、光沢度 25%以上の表面を形成することができる。

前記金属ロールの表面温度は、140℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、250℃以上が更に好ましい。前記金属ロールの表面温度の上限温度は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、例えば、300℃程度が好ましい。

従来、塗工前の原紙表面に対して、ソフトカレンダー処理が行われていたとしても、せいぜい、金属ロールの表面温度は90℃程度であり、このような比較的低い温度の金属表面を利用したカレンダー処理では、原紙表面の光沢度は、例えば、12%程度であった。

【0028】

前記金属表面としては、例えば、金属ロールの表面を使用することができる。このような金属表面を使用するカレンダー処理は、例えば、少なくとも一方のロールを金属ロールとする、一対のカレンダーロールを使用することによって行うことができる。

このようなカレンダーロールとしては、例えば、金属ロールと、合成樹脂ロールとの組合せからなるソフトカレンダーロール、一対の金属ロールからなるマシンカレンダーロール等が挙げられる。これらの中でも、ソフトカレンダーロールが好適であり、特に、金属ロールと、合成樹脂ベルトを介したシューロールからなるロングニップのシューカレンダーが50～270mmの長いニップ幅をとることができる、原紙とロールとの接触面積が増大することから好適である。

これらカレンダー処理は、単独でも、組合せても使用できる。

前記原紙をソフトカレンダー処理する際のニップ圧としては、100kN/m以上が好ましく、100～600kN/mがより好ましい。

【0029】

本発明においては、原紙の画像形成層が形成される側の表面に、撥水剤、サイズ剤、耐水化剤を含浸又は塗布することが好ましい。

前記撥水剤としては、例えば、シリコン化合物、変性シリコン、硬化シリコン、カーボワックス、などが挙げられる。

前記サイズ剤としては、例えば、脂肪酸塩、ロジン、マレイン化ロジン等のロジン誘導体、パラフィンワックス等、更には、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水琥珀酸（ASA）、エポキシ化脂肪酸アミド等の高級脂肪酸を含有する化合物、などが挙げられ、これらの中でも、アルキルケテンダイマー、エポキシ化脂肪酸アミドが特に好ましい。

前記サイズ剤の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、原紙のパルプ質量当り 0.3 質量%以上が好ましく、0.5 質量%がより好ましい。

前記耐水化剤としては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、塩化ビニリデン共重合体等のラテックス・エマルジョン類、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、などが挙げられる。

前記原紙の表面に撥水剤、サイズ剤、耐水化剤を塗布又は含浸する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、ホリゾンタルサイズプレス、サイズバス、ゲートロールコーター、フィルムトランスファーコーター、ロッドコーター、ビルブレードコーター、スプレーコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、などが挙げられ、これらの中でも、ゲートロールコーター、カーテンコーターが好ましい。

【0030】

ー水系ポリマーを塗布した支持体ー

水系ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、エマルジョン及びラテックスのいずれかが好適である。

【0031】

前記エマルジョンとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素ワックス；カルナバワックス、モンタンワックス酸化パラフィン等の含酸素ワックス；石油樹脂、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂、これらのカルボン酸付加物等の炭化水素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、アクリル、アクリルスチレン、ポリエステル等の各種エマルジョン；アルキルケテンダイマー、エポキシ化脂肪酸アミド等のその他のエ

マルジョンなどが挙げられる。これらの中でも、特にソープフリーエマルジョンが好適である。

【0032】

前記ソープフリーエマルジョンとしては、アクリル系ソープフリーエマルジョン及びポリオレフィン系ソープフリーエマルジョンのいずれかが好適である。

前記アクリル系ソープフリーエマルジョンとしては、例えば、アクリル酸エステル単独ポリマー、アクリル酸エステルと、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル及びアクリル酸等との共重合体等が挙げられる。前記ポリオレフィン系ソープフリーエマルジョンとしては、例えば、エチレン酢酸ビニル共重合エマルジョン、エチレンアクリル酸共重合体、アイオノマー等が挙げられる。

【0033】

前記水性媒体としては、水を主体とするか、又は水に水溶性有機溶剤を添加したものが好適である。前記水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量約190～400）、グリセリン、上記グリコール類のアルキルエーテル類、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリノン、チオジグリコール、2-ピロリドン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エタノール、イソプロパノール、等が挙げられる。

【0034】

前記ソープフリーエマルジョン塗布液には、更に必要に応じて、例えば、マッ ト剤、顔料、可塑剤、離型剤、潤滑剤、増粘剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、色味調整染料等の各種添加剤を任意に配合することができる。

【0035】

前記ラテックスとしては、例えば、SBR、MBR、PVdC等の各種ラテックスが挙げられるが、これらの中でも、特にソープフリーのラテックスが好ましい。前記ソープフリーラテックスとしては、乳化剤（界面活性剤）を使用しない乳化重合方法によって得られたコア／シェル型ラテックス粒子が好適である（例

例えば、「アクリル樹脂の合成・設計と新用途開発」（中部経営開発センター出版部、昭和 6 0 年 7 月 1 日発行）2 7 9 ～ 2 8 1 頁）。

前記ソープフリーラテックスの製造方法としては、例えば、シード法、反応性乳化剤法、オリゴマー法等が挙げられる。

前記シード法は、水分散性のポリマーを予め調製しておき、これをシードポリマーとして、モノマーを加え、重合させる方法である。

前記シード法では、通常、シードポリマーがコア部を形成し、モノマーの重合に従って、重合したポリマーがシェル部を形成し、コア／シェル構造を形成する。

【 0 0 3 6 】

前記反応性乳化剤法は、分子中にエチレン性不飽和結合とアニオン性又はノニオン性の親水性基とを有する化合物（反応性乳化剤）を、従来の乳化剤と同様に使用する方法である。但し、使用される反応性乳化剤は、生成する重合体中に取り込まれ、乳化剤として残存することはない。

前記反応性乳化剤としては、各種の反応性乳化剤が知られており、アクリル酸誘導体（特開昭 5 5 - 1 1 2 5 2 号公報、特開昭 5 6 - 2 8 2 0 8 号公報等）、イタコン酸誘導体（特開昭 5 1 - 3 0 2 8 4 号公報等）、マレイン酸誘導体（特開昭 5 1 - 3 0 2 8 4 号公報、特公昭 5 6 - 2 9 6 5 7 号公報等）、フマル酸誘導体（特開昭 5 1 - 3 0 2 8 5 号公報、特開昭 5 1 - 3 0 2 8 4 号公報等）などが挙げられる。

具体的には、前記コア／シェル型ラテックス樹脂組成物を製造するのに適当なシードポリマーとしては、乳化重合法、懸濁重合法及び分散重合法のいずれの方法で調製されたシードポリマーを使用することができる。このうち、乳化重合法で調製されたシードポリマーを使用することが適当である。前記乳化重合法において、乳化剤が使用されているとしても、分離及び精製工程によって乳化剤の量を大幅に低減することができる。また、若干、シードポリマーに乳化剤が含まれていても、シードポリマーがコア／シェル構造内に取り込まれ、コア／シェル構造表面に存在することがないので、湿度の影響を受け難い。前記懸濁重合法又は分散重合法で調製したシードポリマーについては、分散剤、溶媒等を除去する煩

雑な工程が必要となる。

前記シードポリマーとしては、具体的には、水溶性高分子が好適であり、例えば、ポリアクリル酸塩又はその共重合体、ゼラチン、トラガカントゴム、澱粉、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを使用することができる。

【0037】

前記シード法において、前記シードポリマーの存在下で、添加されるモノマーとしては、ラジカル重合可能なものであれば、各種のエチレン性不飽和モノマーを使用することができる。この場合、前記モノマーとしては、上記シードポリマーを製造するのに使用したモノマーと同一であっても、異なるものであってもよい。

【0038】

前記モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、モノビニル芳香族モノマー、(メタ)ビニルエステル系モノマー、ビニルエーテル系モノマー、モノオレフィン系モノマー、ジオレフィン系モノマー、ハロゲン化オレフィン系モノマー、ポリビニル系モノマー等が好適に挙げられる。

【0039】

前記(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸メチル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、又はこれらの混合物、などが挙げられる。

前記ビニル芳香族系モノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-ヘキシルスチレン、*p*-オクチルスチレン、*p*-ノニルスチレン、*p*-デシルスチレン、*p*-ドデシルスチレン、2,4-ジ

メチルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレン系モノマー又はその誘導体、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0040】

前記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

前記ビニルエーテル系モノマーとしては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

前記オレフィン系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等のモノオレフィン系モノマー、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジオレフィン系モノマーなどが挙げられる。

更に、シードポリマーの特性を改良するために架橋性モノマーを添加してもよい。前記架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0041】

前記シード法においては、ラジカル重合開始剤を使用することができる。前記ラジカル重合開始剤は、水溶性であれば、適宜使用が可能である。このような重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸又はその塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等）、パーオキサイド化合物等が好適に挙げられる。

【0042】

更に、前記重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせてレドックス系開始剤としてもよい。前記レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇し、重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

前記重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であれば、どの温度

を選択しても良いが、例えば、通常 50～80℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば、過酸化水素－還元剤(アスコルビン酸等)の組合せを用いることで室温又はそれ以下の温度で重合することも可能である。

【0043】

前記コア／シェル型ラテックス粒子においては、コアの数平均分子量〔 $M_n(c)$ 〕は、30000～500000が好ましく、40000～400000がより好ましい。

一方、シェルの数平均分子量〔 $M_n(s)$ 〕は、4000～30000が好ましく、5000～20000がより好ましい。

【0044】

前記コア／シェル型ラテックス粒子において、コア対シェルの質量比は、10：90～90：10が好ましく、20：80～80：20がより好ましい。前記コア対シェルの質量比が、この範囲を外れると、コア／シェル構造の特徴を十分に発揮させることが困難であり、単なる連続膜と同様の特性に近くなる。

前記コア／シェル型ラテックス粒子の平均粒径は0.2 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以下がより好ましい。なお、平均粒径の下限は、例えば、0.04 μm 程度である。前記平均粒径が、0.2 μm を超えると、コア／シェル構造の特徴を生かすことができない。

【0045】

前記ソープフリーラテックス塗布液には、更に必要に応じて、例えば、マット剤、顔料、可塑剤、離型剤、潤滑剤、増粘剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、色味調整染料等の各種添加剤を任意に配合することができる。

【0046】

前記ソープフリーラテックス及びソープフリーエマルジョンのいずれかにおける樹脂のガラス転移温度(T_g)は30℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。また、前記ソープフリーラテックス及びソープフリーエマルジョンのいずれかの前記原紙に対する塗布又は含浸量は、固形分で0.5～10 g/m²が好ましく、1～5 g/m²がより好ましい。

【0047】

ーポリマーを被覆した支持体ー

前記画像記録材料用支持体は、原紙の少なくとも一方の面にポリマーを被覆したものが、平滑性に優れ、画質の向上を図ることができる点で好ましい。

前記ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定でき、例えば、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。

【0048】

前記ポリオレフィン系樹脂層には、通常は、ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体及びこれらの混合物などのポリオレフィン樹脂が用いられる。これらのポリオレフィン系樹脂は、押出しコーティングが可能な範囲においては、その分子量に特に制限はないが、通常は分子量が20,000～200,000の範囲のポリオレフィン系樹脂が用いられる。

【0049】

前記ポリエチレン樹脂としては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)等のいずれでもよく、裁断工程でカッター等により規定サイズに裁断した場合の裁断面が均一で綺麗である点で、メルトインデックスは5～30 g/10 minが好ましい。

また、メルトインデックスが10～20 g/10 minであり、かつ密度が0.945 g/cm³以上の高密度ポリエチレンを40～75質量部と、メルトインデックスは1～15 g/10 min(好ましくは2～10 g/10 min)であり、かつ密度が0.930 g/cm³以下の低密度ポリエチレンを25～60質量部とを混合したポリエチレン樹脂混合物を用いるのが好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して併用してもよい。

【0050】

前記高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとの混合質量比(HDPE/LDPE)は40～75/60～25が好ましく、50～70/50～30がより好ましい。前記高密度ポリエチレンが75質量部以上であり、かつ低密度ポリエチレンが25質量部未満のポリエチレン混合物を用いて塗設したポリオレフィン

樹脂層を有する支持体は、裁断工程で十分な裁断特性（均一な切断面）を得ることができないことがあり、一方、前記高密度ポリエチレンが40質量部未満であり、かつ低密度ポリエチレンが60質量部以上のポリエチレン混合物を用いて塗設したポリオレフィン樹脂層を有する支持体では、十分な裁断特性（均一な切断面）が得ることできるが、定着時に加熱ロールにより表面が部分的に熔融し、表面性の悪化、又は、走行不良によるジャミング故障を発生させる原因となるため、好ましくない。

【0051】

前記原紙の両面にポリオレフィン樹脂層が設けられる場合、その双方に上記組成のポリエチレン混合物からなるポリオレフィン樹脂層を塗設することが好ましい。また、前記ポリオレフィン系樹脂層は、表面電気抵抗を調整するために界面活性剤や金属酸化物等の帯電防止剤を含有させてもよく、また、これらを含有了たポリオレフィン系樹脂層と導電性層を兼ねた層として使用してもよい。

【0052】

前記ポリオレフィン系樹脂層に関し、画質を良好にする観点から、該ポリオレフィン系樹脂層が単層である場合には該ポリオレフィン樹脂層中に、該ポリオレフィン系樹脂層が多層である場合にはその内の少なくとも1層中に、二酸化チタン等の無機顔料、ブルーイング剤、蛍光増白剤、酸化防止剤等を含含有させてもよく、特に、二酸化チタンを含含有させるのが好ましい。また、前記ポリオレフィン系樹脂層が多層である場合には原紙に接する最下層に、原紙との接着性を良好にする観点から、粘着性付与剤樹脂、接着性樹脂等を含含有させることもできる。更に必要に応じて、適宜、酸化防止剤、剥離剤、中空ポリマー等を含含有させてもよい。

【0053】

前記二酸化チタンを前記ポリオレフィン系樹脂層に含含有させる場合、その形態としては、アナターゼ型であっても、ルチル型であってもよいが、白色度を優先する場合にはアナターゼ型が好ましく、鮮鋭度を優先する場合にはルチル型が好ましい。また、白色度及び鮮鋭度の双方を考慮して、アナターゼ型とルチル型とをブレンドして用いてもよいし、二酸化チタンを含含有するポリオレフィン樹脂層

を2層として、一方の層にアナターゼ型二酸化チタンを含有させ、他方の層にルチル型二酸化チタンを含有させてもよい。

【0054】

前記二酸化チタンの平均粒子径は、0.1～0.4 μm が好ましい。前記平均粒子径が、0.1 μm 未満であると、ポリオレフィン樹脂層中に均一に混合分散することが困難となることがあり、0.4 μm を超えると、十分な白色度が得られない上、ポリオレフィン樹脂層の表面に突起が生じ、画質に悪影響を及ぼすことがある。

【0055】

前記二酸化チタンは、粒子表面がシランカップリング剤で処理されているのが好ましく、前記シランカップリング剤としては、末端がエトキシ変性又はメトキシ変性されているものが好ましい。前記シランカップリング剤の処理量は、前記二酸化チタンに対し0.05～2.5質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましい。前記シランカップリング剤の処理量が、0.05質量%未満であると、シランカップリング剤による表面処理効果が十分でないことがあり、2.5質量%を超えると、二酸化チタンに対し過剰な処理となってしまうことがある。

【0056】

前記二酸化チタン表面には、二酸化チタン顔料の活性を抑制するため、該シランカップリング剤表面処理を実施する前に無機表面処理剤で表面処理することが好ましい。前記無機表面処理剤としては、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 が好ましい。前記無機表面処理剤の処理量（無水物の形で計算して）は、二酸化チタンに対して0.01～1.8質量%が好ましく、0.2～1.0質量%がより好ましい。

【0057】

前記二酸化チタンの表面が無機表面処理されていないと、二酸化チタンの耐熱性が低く、320℃前後の押出ラミネートに使用した場合に、二酸化チタンが黄変してしまう可能性がある。また、二酸化チタンの活性が抑制されないため、二酸化チタン粒子が凝集し、押し出しラミネート出口近傍に異物の押し出しを防ぐ

ために一般に設けられている 2 0 ~ 4 0 0 メッシュ相当の金属製の濾網に引っかかり、押し出し機内の圧力上昇を引き起こす可能性もある。

【 0 0 5 8 】

一方、二酸化チタンに対し無機表面処理剤の処理量が 1 . 8 質量%以上となると無機表面処理剤の表面に水分が付着し易くなり、押し出しラミネートに使用すると著しくダイリップ汚れの成長が早くなる。

【 0 0 5 9 】

前記二酸化チタンは、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エチル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸、ポリオレフィンワックス等を分散助剤として用い、2 本ロール、3 本ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、連続混練等の混練機で前記樹脂中に練り込まれる。前記分散助剤としては、ステアリン酸金属塩が好ましく、ステアリン酸亜鉛がより好ましい。こうして二酸化チタン顔料が練り込まれた前記樹脂は、ペレット形状に成形され二酸化チタン顔料のマスターバッチとして用いられる。

【 0 0 6 0 】

前記ペレット中の二酸化チタン濃度としては、3 0 ~ 7 5 質量%が好ましい。前記二酸化チタン濃度が、3 0 質量%未満であると、ペレットのカサが大きくなることがあり、7 5 質量%を超えると、二酸化チタンの分散性が悪くなったり、ペレットにひび割れが生じ易くなることがある。

前記ペレット中における前記分散助剤の濃度としては、0 . 5 ~ 1 0 質量%が好ましい。また、前記二酸化チタンを含有するマスターバッチは、使用前に 5 0 ~ 9 0 ℃にて 2 時間以上のドライ乾燥又は真空乾燥するのが好ましい。

【 0 0 6 1 】

前記ポリオレフィン樹脂層における前記二酸化チタンの含有量は、5 ~ 5 0 質量%が好ましく、8 ~ 4 5 質量%がより好ましい。前記含有量が 5 質量%未満であると、解像度が劣ることがあり、5 0 質量%を超えると、製造時にダイすじが発生することがある。

【 0 0 6 2 】

前記ブルーイング剤としては、一般に知られる群青、コバルトブルー、酸化燐

酸コバルト、キナクリドン系顔料等とそれらの混合物が挙げられる。ブルーイング剤の粒子径は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。前記ブルーイング剤をポリオレフィン樹脂層の最上層に用いる場合には、 $0.2 \sim 0.4$ 質量%含有させるのが好ましい。また、下層側に用いる場合には、 $0 \sim 0.15$ 質量%含有させるのが好ましい。

【0063】

前記酸化防止剤の前記ポリオレフィン系樹脂層中の含有量は、前記ポリオレフィン系樹脂層を形成する樹脂に対し、 $50 \sim 1,000 \text{ ppm}$ 程度が好ましい。こうして作製された二酸化チタン顔料等を含むマスターバッチは、前記ポリオレフィン系樹脂層を形成する樹脂を用いて適宜希釈し、押し出しラミネート用に供される。

【0064】

前記粘着付与剤樹脂としては、例えば、ロジン誘導体樹脂、テルペン樹脂（例えば、高分子 β -ピネン）、クマロン・インデン樹脂、石油系炭化水素樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して併用してもよい。

【0065】

前記石油系炭化水素樹脂としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水添系石油樹脂、脂環族系石油樹脂等が挙げられる。前記脂肪族系石油樹脂としては、炭素数5以上のものが好ましい。前記芳香族系石油樹脂としては、炭素数9以上のものが好ましい。

【0066】

前記粘着付与剤樹脂の配合量としては、前記ポリオレフィン樹脂層を形成する樹脂に対し、通常 $0.5 \sim 60$ 質量%が好ましく、 $10 \sim 35$ 質量%がより好ましい。前記粘着付与剤樹脂の配合量が、 0.5 質量%未満であると、接着不良となることがあり、 60 質量%を超えると、製造時のネックインが発生し易くなることがある。

【0067】

前記接着性樹脂としては、例えば、アイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸共重合体、これらの金属塩、等が挙げられる。前記接着性樹脂の配合量は、前記ポリオレフィン樹脂層を形成する樹脂 100 質量部に対し、20～500 質量部が好ましく、50～200 質量部がより好ましい。なお、前記粘着付与剤樹脂と前記接着性樹脂とを併用してもよい。

【0068】

前記ポリオレフィン系樹脂層は、加熱溶融した前記二酸化チタン等を含有するペレットを溶融し、必要に応じて前記ポリオレフィン樹脂層を形成する樹脂で希釈して溶融し、走行させた前記原紙上に、通常ラミネート法、逐次ラミネート法、又は、フィートブロックタイプ、マルチマニホールドタイプ、マルチスロットタイプ等の単層若しくは多層押出ダイ、ラミネーター等によるラミネート法のいずれかの方法により被覆することにより、形成される。前記単層若しくは多層押出用ダイの形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、例えば、Tダイ、コートハンガーダイ等が好適に挙げられる。

【0069】

前記ポリオレフィン樹脂層を形成する樹脂を前記原紙の一方又は両方の表面に被覆する前に、前記原紙に、コロナ放電処理、火炎処理、グロー放電処理、又はプラズマ処理などの活性化処理を施すことが好ましい。

【0070】

前記支持体の画像形成層を設ける側（表面）に形成されるポリオレフィン樹脂層の厚みは、10～60 μm が好ましい。また、前記支持体の画像形成層の形成されない側（裏面）に形成されるポリオレフィン樹脂層の厚みは、10～50 μm が好ましい。

【0071】

前記支持体における画像形成層を設ける側（表面）のポリオレフィン樹脂層の最上層表面には、光沢面、又は特開昭 55-26507 号公報記載の微細面、マット面又は絹目面の型付けがされ、画像形成層の形成されない側（裏面）のポリオレフィン系樹脂層表面には、無光沢面の型付けがされる。更に、型付けした後のこれらの表面には、コロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが

でき、活性化処理後、公知の方法により下引き処理を行うこともできる。

【 0 0 7 2 】

前記ポリオレフィン系樹脂層に用いるポリエチレン混合物において、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの混合方法には特に制限はなく、任意の方法を利用することができる。例えば、混練機用押出機、加熱練りロール、バンバリーミキサー、ニーダー等を用いて、所定量の高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレン、また必要に応じて各種添加剤を加えて熔融混合した後、その混合物を粉碎、或いはペレット化する方法、又は押出機にいわゆる単純にブレンドした状態で直接投入して、押出コーティングする方法等を利用することができる。

【 0 0 7 3 】

(画像記録材料用支持体の製造方法)

本発明の画像記録材料用支持体の製造方法は、パルプ紙料を抄紙して原紙を製作するための抄紙工程を含み、前記抄紙工程において、(1) 振幅 1 0 mm 以上のシェーキを用いるシェーキング処理、(2) 4 0 ～ 1 0 0 メッシュのワイヤーを有するダンデーロールで処理するダンデーロール処理、及び(3) 表面温度が 1 4 0 ℃ 以上の金属ロールを用いたカレンダー処理から選ばれる少なくともいずれかの処理が行われる。

この場合、前記シェーキング処理、前記ダンデーロール処理及び前記カレンダー処理の少なくともいずれかが長網式抄紙機により行われることが好ましい。

前記シェーキング処理、前記ダンデーロール処理及び前記カレンダー処理前記シェーキング処理としては、上述した条件で行うことが好ましい。

【 0 0 7 4 】

(画像記録材料)

本発明の画像記録材料は、支持体と、該支持体上に設けられた画像形成層を少なくとも有し、前記支持体が、前記本発明の画像記録材料用支持体である。

前記画像記録材料としては、画像記録材料の用途、種類に応じて異なり、例えば、電子写真材料、感熱材料、インクジェット記録材料、昇華転写材料、銀塩写真材料、熱転写材料、などが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

<電子写真材料>

前記電子写真材料は、本発明の前記画像記録材料用支持体と、該支持体の少なくとも一面に設けられた少なくとも1層のトナー受像層を有し、必要に応じて適宜選択したその他の層、例えば、表面保護層、中間層、下塗り層、クッション層、帯電調節（防止）層、反射層、色味調製層、保存性改良層、接着防止層、アンチカール層、平滑化層などを有してなる。これらの各層は単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

【0076】

[トナー受像層]

前記トナー受像層は、カラーや黒トナーを受容し、画像を形成するためのトナー受像層である。該トナー受像層は、転写工程にて、（静）電気、圧力等にて現像ドラム或いは中間転写体より画像を形成するトナーを受容し、定着工程にて熱、圧力等にて固定化する機能を有する。

【0077】

前記トナー受像層としては、前記電子写真材料を写真に近い感触とする点で、光透過率は78%以下が好ましく、73%以下がより好ましく、72%以下が更に好ましい。

ここで、前記光透過率は、別途ポリエチレンテレフタレートフィルム（100 μm ）上に厚みの同じ塗布膜を形成し、その塗布膜について、直読ヘイズメーター（スガ試験機HGM-2DP）を用いて測定することができる。

【0078】

前記トナー受像層の材質としては、熱可塑性樹脂を少なくとも含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

【0079】

—熱可塑性樹脂—

前記熱可塑性樹脂としては、定着時等の温度条件下で変形可能であり、トナーを受容し得るものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナーのバインダー樹脂と同系の樹脂が好ましい。前記トナーの多くにおいてポリエステル樹脂やスチレン、スチレンーブチルアクリレートなどの共重

合樹脂が用いられているので、この場合、前記電子写真用受像紙に用いられる熱可塑性樹脂としても、ポリエステル樹脂やスチレン、スチレンーブチルアクリレートなどの共重合樹脂を用いるのが好ましく、ポリエステル樹脂やスチレン、スチレンーブチルアクリレートなどの共重合樹脂を20質量%以上含有するのがより好ましく、また、スチレン、スチレンーブチルアクリレート共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体なども好ましい。

【0080】

前記熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、(イ) エステル結合を有する樹脂、(ロ) ポリウレタン樹脂等、(ハ) ポリアミド樹脂等、(ニ) ポリスルホン樹脂等、(ホ) ポリ塩化ビニル樹脂等、(ヘ) ポリビニルブチラール等、(ト) ポリカプロラクトン樹脂等、(チ) ポリオレフィン樹脂等、などが挙げられる。

【0081】

前記(イ) エステル結合を有する樹脂としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、アビエチン酸、コハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のジカルボン酸成分（これらのジカルボン酸成分にはスルホン酸基、カルボキシル基等が置換されていてもよい）と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのジエーテル誘導体（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2付加物など）、ビスフェノールS、2-エチルシクロヘキシルジメタノール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキシルジメタノール、グリセリン等のアルコール成分（これらのアルコール成分には水酸基などが置換されていてもよい）との縮合により得られるポリエステル樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート等のポリアクリル酸エステル樹脂又はポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレンアクリレート樹脂、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体樹脂、ビニルトルエンアクリレート樹脂等が挙げられる。

具体的には、特開昭59-101395号公報、同63-7971号公報、同63-7972号公報、同63-7973号公報、同60-294862号公報に記載のものなどが挙げられる。

【0082】

前記ポリエステル樹脂の市販品としては、例えば、東洋紡製のバイロン290、バイロン200、バイロン280、バイロン300、バイロン103、バイロンGK-140、バイロンGK-130；花王製のタフトンNE-382、タフトンU-5、ATR-2009、ATR-2010；ユニチカ製のエリーテルUE3500、UE3210、XA-8153；日本合成化学製のポリエスターTP-220、R-188等が挙げられる。

前記アクリル樹脂の市販品としては、三菱レイヨン（株）製ダイヤナールSE-5437、SE-5102、SE-5377、SE-5649、SE-5466、SE-5482、HR-169、124、HR-1127、HR-116、HR-113、HR-148、HR-131、HR-470、HR-634、HR-606、HR-607、LR-1065、574、143、396、637、162、469、216、BR-50、BR-52、BR-60、BR-64、BR-73、BR-75、BR-77、BR-79、BR-80、BR-83、BR-85、BR-87、BR-88、BR-90、BR-93、BR-95、BR-100、BR-101、BR-102、BR-105、BR-106、BR-107、BR-108、BR-112、BR-113、BR-115、BR-116、BR-117；積水化学工業製エスレックP SE-0020、SE-0040、SE-0070、SE-0100、SE-1010、SE-1035；三洋化成工業ハイマーST95、ST120；三井化学製FM601等が挙げられる。

【0083】

前記（ホ）ポリ塩化ビニル樹脂等としては、例えば、ポリ塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体樹脂、等が挙げられる。

前記（ヘ）ポリビニルブチラール等としては、ポリオール樹脂、エチルセルロ

ース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂、等が挙げられる。市販品としては、電気化学工業（株）製、積水化学（株）製等が挙げられる。前記ポリビニルブチラールは、ポリビニルブチラール含有量が70質量%以上、平均重合度500以上のものが好ましく、平均重合度1000以上のものがより好ましい。市販品としては、電気化学工業（株）製デンカブチラール3000-1、4000-2、5000A、6000C；積水化学（株）製エスレックBL-1、BL-2、BL-3、BL-S、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BH-3、BX-1、BX-7、等が挙げられる。

前記（ト）ポリカプロラクトン樹脂等としては、例えば、スチレンー無水マレイン酸樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、等が挙げられる。

前記（チ）ポリオレフィン樹脂等としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等、エチレンやプロピレン等のオレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体樹脂や、アクリル樹脂、等が挙げられる。

【0084】

前記熱可塑性樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上でもよく、これらに加えて、これらの混合物、これらの共重合体等も使用することができる。

【0085】

前記熱可塑性樹脂としては、前記トナー受像層を形成した状態で後述のトナー受像層物性を満足できるものが好ましく、樹脂単独でも前述のトナー受像層物性を満足できるものがより好ましく、前述のトナー受像層物性の異なる樹脂を2種以上併用することも好ましい。

【0086】

前記熱可塑性樹脂としては、トナーに用いられている熱可塑性樹脂に比べて分子量が大きいものが好ましい。ただし、該分子量はトナーに用いられている熱可塑性樹脂と、前記トナー受像層に用いられている樹脂との熱力学的特性の関係によっては、必ずしも前述の分子量の関係が好ましいとは限らない。例えば、トナーに用いられている熱可塑性樹脂より、前記トナー受像層に用いられている樹脂の軟化温度の方が高い場合、分子量は同等か、前記トナー受像層に用いられてい

る樹脂の方が小さいことが好ましい場合がある。

【0087】

前記熱可塑性樹脂として、同一組成の樹脂であって互いに平均分子量が異なるものの混合物を用いるのも好ましい。また、トナーに用いられている熱可塑性樹脂の分子量との関係としては、特開平8-334915号公報に開示されている関係が好ましい。

前記熱可塑性樹脂の分子量分布としては、前記トナーに用いられている熱可塑性樹脂の分子量分布よりも広いものが好ましい。

前記熱可塑性樹脂としては、特公平5-127413号公報、特開平8-194394号公報、特開平8-334915号公報、特開平8-334916号公報、特開平9-171265号公報、特開平10-221877号公報等を開示されている物性等を満足するものが好ましい。

【0088】

前記トナー受像層に使用される熱可塑性樹脂としては、以下の(i)～(ii)の理由により、水可溶性樹脂、水分散性樹脂等の水系樹脂であるのが特に好ましい。

(i) 塗布乾燥工程での有機溶剤の排出が無く、環境適性、作業適性に優れる。

(ii) ワックス等の離型剤は、室温では溶剤に溶解し難いものが多く、使用に際して予め溶媒(水、有機溶剤)に分散することが多い。また、水分散形態の方が安定でかつ製造工程適性優れる。更に、水系塗布の方が塗布乾燥の過程でワックスが表面にブリーディングし易く、離型剤の効果(耐オフセット性、耐接着性等)を得易い。

【0089】

前記水系樹脂としては、水溶性樹脂、水分解性樹脂であれば、その組成、結合構造、分子構造、分子量、分子量分布、形態を特定するものではない。ポリマーの水系化基の例としては、スルホン酸基、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、又はエーテル基等が挙げられる。

前記水溶性樹脂の例としては、リサーチ・ディスクロージャー17, 643号の26頁、同18, 716号の651頁、同307, 105号の873～874

頁及び特開昭 6 4 - 1 3 5 4 6 号公報の (7 1) 頁 ~ (7 5) 頁に記載されたものが挙げられる。

具体的には、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ビニルピロリドン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、水溶性ポリエステル、水溶性アクリル、水溶性ポリウレタン、水溶性ナイロン、水溶性エポキシ樹脂を使用することができる。また、ゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウム等の含有量を減らした所謂脱灰ゼラチンから選択すればよく、組み合わせて用いることも好ましい。市販品としては水溶性ポリエステルとして瓦応化学工業 (株) 製の各種プラスコート；大日本インキ化学工業製ファインテックス E S シリーズ；水溶性アクリルとして日本純薬製ジュリマー A T シリーズ；大日本インキ化学工業製ファインテックス 6 1 6 1、K - 9 6；星光化学工業製ハイロス N L - 1 1 8 9、B H - 9 9 7 L 等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

また、水分散性樹脂としては、水分散アクリル樹脂、水分散ポリエステル樹脂、水分散ポリスチレン系樹脂、水分散ウレタン樹脂等の水分散型樹脂；アクリル樹脂エマルジョン、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、S B R (スチレン・ブタジエン・ゴム) エマルジョン等のエマルジョン、上記 (イ) ~ (チ) の熱可塑性樹脂を水分散した樹脂やエマルジョン、或いは、これらの共重合体、混合物、及びカチオン変性のもの等の中から適宜選択し、2 種以上を組み合わせることができる。

前記水分散性樹脂の市販品としては、例えば、ポリエステル系では東洋紡製バイロナールシリーズや、高松油脂製ペスレジン A シリーズ、花王製タフトン U E シリーズ、日本合成ポリエステル W R シリーズ、ユニチカ製エリエールシリーズ、アクリル系では星光化学工業製ハイロス X E、K E、P E シリーズ、日本純薬製ジュリマー E T シリーズ等が挙げられる。

用いるポリマーの成膜温度 (M F T) は、プリント前の保存に対しては、室温以上が好ましく、トナー粒子の定着に対しては 1 0 0 ℃以下が好ましい。

【 0 0 9 1 】

前記トナー受像層の厚さは、使用されるトナーの粒子径の 1 / 2 以上、好まし

くは、1 倍～3 倍の厚さであることが適当である。また、トナー受像層としては、特開平 5 - 2 1 6 3 2 2 号公報及び特開平 7 - 3 0 1 9 3 9 号公報に開示された厚みのものが好ましい。具体的には、トナー受像層の厚みは、例えば、1 ～ 5 0 μ m が好ましく、5 ～ 1 5 μ m がより好ましい。

【0 0 9 2】

前記トナー受像層には、上記熱可塑性樹脂以外の成分としては、前記トナー受像層の光透過率を前記数値範囲内に容易に調節し、特にトナー受像層の白色度を調節可能である点で、顔料・染料等の着色剤が好適に挙げられ、特に顔料が好適に挙げられる。またこのほか、前記その他の成分としては、トナー受像層の熱力学的特性を改良する目的で添加される各種添加剤、例えば、可塑剤、離型剤又は滑り剤、マット剤、フィラー、架橋剤、帯電制御剤、乳化物、分散物等が挙げられる。

【0 0 9 3】

前記熱可塑性樹脂の前記トナー受像層における含有量としては、5 0 質量%以上が好ましく、5 0 ～ 9 0 質量%がより好ましい。

【0 0 9 4】

ー着色剤ー

前記着色剤としては、蛍光増白剤、白色顔料、有色顔料、染料、等が挙げられる。

前記蛍光増白剤は、近紫外部に吸収を持ち、4 0 0 ～ 5 0 0 n m に蛍光を発する化合物で、公知の蛍光増白剤が特に制限なく各種使用することができる。該蛍光増白剤としては、K. V e e n R a t a r a m a n 編 “T h e C h e m i s t r y o f S y n t h e t i c D y e s” V 巻 8 章に記載されている化合物を好適に挙げることができる。具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリン系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。前記蛍光増白剤の市販品としては、例えば、住友化学製ホワイトフルファー P S N、P H R、H C S、P C S、B ; C i b a - G e i g y 社製 U V I T E X - O B、などが挙げられる。

【0095】

前記白色顔料としては、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機顔料を用いることができる。

前記有色顔料としては、特開昭 63-44653 号公報等に記載されている各種顔料及びアゾ顔料（例えば、アゾレーキ；カーミン 6 B、レッド 2 B、不溶性アゾ；モノアゾイエロ、ジスアゾイエロ、ピラゾロオレンジ、バルカンオレンジ、縮合アゾ系；クロモフタルイエロ、クロモフタルレッド）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン系；銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、シオキサジン系；ジオキサジンバイオレット、イソインドリノン系；イソインドリノンイエロ、スレン系；ペリレン、ペリノン、フラバントロン、チオインジゴ、レーキ顔料（例えば、マラカイトグリーン、ローダミン B、ローダミン G、ビクトリアブルー B）、又無機顔料（例えば、酸化物、二酸化チタン、ベンガラ、硫酸塩；沈降性硫酸バリウム、炭酸塩；沈降性炭酸カルシウム、硅酸塩；含水硅酸塩、無水硅酸塩、金属粉；アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末、カーボンブラック、黄鉛、紺青等）、などが挙げられる。

これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記顔料としては、特に酸化チタンが好ましい。

【0096】

前記顔料の形状としては、特に制限はないが、画像定着時の伝熱性（低熱伝導性）に優れる点で、中空粒子形状であるのが好ましい。

【0097】

前記染料としては、油溶性染料、水不溶性染料等の種々の染料を用いることができる。

前記油溶性染料としては、例えば、アントラキノン系化合物、アゾ系化合物、などが挙げられる。

前記水不溶性染料としては、例えば、C. I. Vat ヲアイオレット 1、C. I. Vat ヲアイオレット 2、C. I. Vat ヲアイオレット 9、C. I. Vat ヲアイオレット 13、C. I. Vat ヲアイオレット 21、C. I. Vat ブルー 1、C. I. Vat ブルー 3、C. I. Vat ブルー 4、C. I. Vat ブ

ルー 6、C. I. Vat ブルー 14、C. I. Vat ブルー 20、C. I. Vat ブルー 35 等の建染染料；C. I. ディスパーズヴァイオレット 1、C. I. ディスパーズヴァイオレット 4、C. I. ディスパーズヴァイオレット 10、C. I. ディスパーズブルー 3、C. I. ディスパーズブルー 7、C. I. ディスパーズブルー 58 等の分散染料；C. I. ソルベントヴァイオレット 13、C. I. ソルベントヴァイオレット 14、C. I. ソルベントヴァイオレット 21、C. I. ソルベントヴァイオレット 27、C. I. ソルベントブルー 11、C. I. ソルベントブルー 12、C. I. ソルベントブルー 25、C. I. ソルベントブルー 55、などが挙げられる。

なお、銀塩写真で用いられているカラードカプラーも好ましく用いることができる。

【0098】

前記着色剤の、前記トナー受像層（表面）における含有量（ g/m^2 ）としては、 $0.1 \sim 8 \text{ g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

前記着色剤の含有量が、 $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満であると、前記トナー受像層における光透過率が高くなることがあり、 $8 \text{ g}/\text{m}^2$ を超えると、ヒビ割れ、耐接着等の取り扱い性が低下することがある。

また、前記着色剤の中でも顔料の添加量は、上述したように、前記トナー受像層を構成する熱可塑性樹脂の質量に基づいて、40 質量% 未満が好ましく、30 質量% 以下がより好ましく、20 質量% 以下が更に好ましい。

【0099】

—離型剤—

前記離型剤は、前記トナー受像層のオフセットを防ぐため、トナー受像層に配合される。前記離型剤としては、定着温度において加熱・融解し、トナー受像層表面に析出してトナー受像層表面に偏在し、更に、冷却・固化されることによってトナー受像層表面に離型剤材料の層を形成するものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができる。

前記離型剤としては、シリコン化合物、フッ素化合物、ワックス及びマツト剤から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。これらの中でも、シリコンオ

イル、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、及びシリコン粒子並びにポリエチレンワックス粒子から選択される少なくとも 1 種が特に好ましい。

【0100】

具体的には、前記離型剤としては、例えば、幸書房「改訂 ワックスの性質と応用」や、日刊工業新聞社発行のシリコンハンドブック記載の化合物を用いることができる。また、特公昭 59-38581 号、特公平 4-32380 号、特許第 2838498 号、同 2949558 号、特開昭 50-117433 号、同 52-52640 号、同 57-148755 号、同 61-62056 号、同 61-62057 号、同 61-118760 号、特開平 2-42451 号、同 3-41465 号、同 4-212175 号、同 4-214570 号、同 4-263267 号、同 5-34966 号、同 5-119514 号、同 6-59502 号、同 6-161150 号、同 6-175396 号、同 6-219040 号、同 6-230600 号、同 6-295093 号、同 7-36210 号、同 7-43940 号、同 7-56387 号、同 7-56390 号、同 7-64335 号、同 7-199681 号、同 7-223362 号、同 7-287413 号、同 8-184992 号、同 8-227180 号、同 8-248671 号、同 8-248799 号、同 8-248801 号、同 8-278663 号、同 9-152739 号、同 9-160278 号、同 9-185181 号、同 9-319139 号、同 9-319143 号、同 10-20549 号、同 10-48889 号、同 10-198069 号、同 10-207116 号、同 11-2917 号、同 11-44969 号、同 11-65156 号、同 11-73049 号、同 11-194542 号各公報に記載のトナーに用いられているシリコン系化合物、フッ素化合物又はワックスも好ましく用いることができる。また、これら化合物を複数組合わせて使用することもできる。

【0101】

前記シリコン系化合物としては、シリコンオイルとして無変性シリコンオイル（具体的には、ジメチルシロキサンオイルや、メチルヒドロジェンシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、市販品として信越化学工業製 KF-96、KF-96L、KF-96H、KF-99、KF-50、KF-5

4、KF-56、KF-965、KF-968、KF-994、KF-995、HIVAC F-4、F-5；東レ・ダウコーニング・シリコン製SH200、SH203、SH490、SH510、SH550、SH710、SH704、SH705、SH7028A、SH7036、SM7060、SM7001、SM7706、SH7036、SH8710、SH1107、SH8627；東芝シリコン製TSF400、TSF401、TSF404、TSF405、TSF431、TSF433、TSF434、TSF437、TSF450シリーズ、TSF451シリーズ、TSF456、TSF458シリーズ、TSF483、TSF484、TSF4045、TSF4300、TSF4600、YF33シリーズ、YF-3057、YF-3800、YF-3802、YF-3804、YF-3807、YF-3897、XF-3905、XS69-A1753、TEX100、TEX101、TEX102、TEX103、TEX104、TSW831、など）、アミノ変性シリコンオイル（市販品として信越化学工業製KF-857、KF-858、KF-859、KF-861、KF-864、KF-880、東レ・ダウコーニング・シリコン製SF8417、SM8709、東芝シリコン製TSF4700、TSF4701、TSF4702、TSF4703、TSF4704、TSF4705、TSF4706、TEX150、TEX151、TEX154など）、カルボキシ変性シリコンオイル（市販品として東レ・ダウコーニング・シリコン製BY16-880、東芝シリコン製TSF4770、XF42-A9248など）、カルビノール変性シリコンオイル（市販品として東芝シリコン製XF42-B0970など）、ビニル変性シリコンオイル（市販品として東芝シリコン製XF40-A1987など）、エポキシ変性シリコンオイル（市販品として東レ・ダウコーニング・シリコン製SF8411、SF8413；東芝シリコン製TSF3965、TSF4730、TSF4732、XF42-A4439、XF42-A4438、XF42-A5041、XC96-A4462、XC96-A4463、XC96-A4464、TEX170など）、ポリエーテル変性シリコンオイル（市販品として信越化学工業製KF-351（A）、KF-352（A）、KF-353（A）、KF-354（A）、KF-355（A）、KF-615（A

)、KF-618、KF-945 (A) ; 東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SH3746、SH3771、SF8421、SF8419、SH8400、SF8410 ; 東芝シリコーン製 TSF4440、TSF4441、TSF4445、TSF4446、TSF4450、TSF4452、TSF4453、TSF4460 など)、シラノール変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル (市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SF8427、SF8428、東芝シリコーン製 TSF4750、TSF4751、XF42-B0970 など)、アルキル変性シリコーンオイル (市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SF8416、東芝シリコーン製 TSF410、TSF411、TSF4420、TSF4421、TSF4422、TSF4450、XF42-334、XF42-A3160、XF42-A3161 など)、フッ素変性シリコーンオイル (市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 FS1265、東芝シリコーン製 FQF501 など)、シリコーンゴムやシリコーン微粒子 (市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SH851U、SH745U、SH55UA、SE4705U、SH502UA&B、SRX539U、SE6770U-P、DY38-038、DY38-047、トレフィル F-201、F-202、F-250、R-900、R-902A、E-500、E-600、E-601、E-506、BY29-119 ; 東芝シリコーン製 トスパール 105、120、130、145、240、3120 など)、シリコーン変性樹脂 (具体的には、オレフィン樹脂やポリエステル樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂などやこれらの共重合樹脂をシリコーン変性した化合物など、市販品として大日精化製 ダイアロマー SP203V、SP712、SP2105、SP3023 ; 日本油脂製 モディパー FS700、FS710、FS720、FS730、FS770 ; 東亜合成化学製 サイマック US-270、US-350、US-352、US-380、US-413、US-450、レゼダ GP-705、GS-30、GF-150、GF-300 ; 東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SH997、SR2114、SH21

04、SR2115、SR2202、DCI-2577、SR2317、SE4001U、SRX625B、SRX643、SRX439U、SRX488U、SH804、SH840、SR2107、SR2115；東芝シリコン製YR3370、TSR1122、TSR102、TSR108、TSR116、TSR117、TSR125A、TSR127B、TSR144、TSR180、TSR187、YR47、YR3187、YR3224、YR3232、YR3270、YR3286、YR3340、YR3365、TEX152、TEX153、TEX171、TEX172など）、反応性シリコン化合物（具体的には、付加反応型や、過酸化物硬化型、紫外線硬化型があり、市販品として東芝シリコン製TSR1500、TSR1510、TSR1511、TSR1515、TSR1520、YR3286、YR3340、PSA6574、TPR6500、TPR6501、TPR6600、TPR6702、TPR6604、TPR6700、TPR6701、TPR6705、TPR6707、TPR6708、TPR6710、TPR6712、TPR6721、TPR6722、UV9300、UV9315、UV9425、UV9430、XS56-A2775、XS56-A2982、XS56-A3075、XS56-A3969、XS56-A5730、XS56-A8012、XS56-B1794、SL6100、SM3000、SM3030、SM3200、YSR3022など）などが挙げられる。

【0102】

前記フッ素化合物としては、例えば、フッ素オイル（市販品としてダイキン工業製ダイフロイル#1、#3、#10、#20、#50、#100、ユニダインTG-440、TG-452、TG-490、TG-560、TG-561、TG-590、TG-652、TG-670U、TG-991、TG-999、TG-3010、TG-3020、TG-3510；トーケムプロダクツ製MF-100、MF-110、MF-120、MF-130、MF-160、MF-160E；旭硝子製サーフロンS-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145；三井フロロケミカル製FC-430、FC-431など）、フッ素ゴム（市販品として東レ・ダウコーニ

ング・シリコン製LS63Uなど)、フッ素変性樹脂(市販品として日本油脂製モディパーF200、F220、F600、F2020、F3035;大日精化製ダイアロマーFF203、FF204;旭硝子製サーフロンS-381、S-383、S-393、SC-101、SC-105、KH-40、SA-100;トーケムプロダクツ製EF-351、EF-352、EF-801、EF-802、EF-601、TFE、TFEA、TFEMA、PDFOH;住友3M製THV-200Pなど)、フッ素スルホン酸化合物(市販品としてトーケムプロダクツ製EF-101、EF-102、EF-103、EF-104、EF-105、EF-112、EF-121、EF-122A、EF-122B、EF-122C、EF-123A、EF-123B、EF-125M、EF-132、EF-135M、EF-305、FBSA、KFBS、LFBSなど)、フルオロスルホン酸、フッ素酸化合物や塩(具体的には無水フッ酸、稀フッ酸、ホウフッ酸、ホウフッ化亜鉛、ホウフッ化ニッケル、ホウフッ化錫、ホウフッ化鉛、ホウフッ化銅、ケイフッ酸、フッ化チタン酸カリウム、パーフルオロカプリル酸、パーフルオロオクタン酸アンモニウムなど)、無機フッ化物(具体的にはフッ化アルミニウム、ケイフッ化カリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化亜鉛4水和物、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、フッ化バリウム、フッ化錫、フッ化カリウム、酸性フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化チタン酸、フッ化ジルコン酸、六フッ化リン酸アンモニウム、六フッ化リン酸カリウムなど)などが挙げられる。

【0103】

前記ワックスとしては、例えば、合成炭化水素、変性ワックス、水素化ワックス、天然ワックス、などが挙げられる。

【0104】

前記合成炭化水素としては、例えば、ポリエチレンワックス(市販品として中京油脂製ポリロンA、393、H-481、三洋化成製サンワックスE-310、E-330、E-250P、LEL-250、LEL-800、LEL-400Pなど)、ポリプロピレンワックス(市販品として三洋化成製ビスコール330-P、550-P、660-P)、フィッシャートロプシュワックス(市販品

として日本精錬製 FT100、FT-0070 など) など、酸アミド化合物或いは酸イミド化合物 (具体的には、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミドなど、市販品として中京油脂製セロゾール 920、B-495、ハイミクロン G-270、G-110、ハイドリン D-757 など) などが挙げられる。

【0105】

前記変性ワックスとしては、例えば、アミン変性ポリプロピレン (市販品として三洋化成製 QN-7700)、アクリル酸変性やフッ素変性、オレフィン変性ワックス、ウレタン型ワックス (市販品として日本精錬製 NPS-6010、HAD-5090 など)、アルコール型ワックス (市販品として日本精錬製 NPS-9210、NPS-9215、OX-1949、XO-020T など) などが挙げられる。

【0106】

前記水素化ワックスとしては、例えば、硬化ひまし油 (市販品として伊藤製油製カスターワックスなど)、ヒマシ油誘導体 (市販品として伊藤製油製の脱水ヒマシ油 DCO、DCO Z-1、DCO Z-3、ヒマシ油脂肪酸 CO-FA、リシノレイン酸、脱水ヒマシ油脂肪酸 DCO-FA、脱水ヒマシ油脂肪酸エポキシエステル D-4 エステル、ヒマシ油系ウレタンアクリレート CA-10、CA-20、CA-30、ヒマシ油誘導体 MINERASOL S-74、S-80、S-203、S-42X、S-321、特殊ヒマシ油系縮合脂肪酸 MINERASOL RC-2、RC-17、RC-55、RC-335、特殊ヒマシ油系縮合脂肪酸エステル MINERASOL LB-601、LB-603、LB-604、LB-702、LB-703、#11、L-164、など)、ステアリン酸 (市販品として伊藤製油製の 12-ヒドロキシステアリン酸など)、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、セバシン酸 (市販品として伊藤製油製のセバシン酸など)、ウンデシレン酸 (市販品として伊藤製油製のウンデシレン酸など)、ヘプチル酸 (市販品として伊藤製油製のヘプチル酸など)、マレイン酸、高度マレイン化油 (市販品として伊藤製油製の HIMALEIN DC-15、LN-10、00-15、DF-20、SF-20 など)、吹込油 (市販品として伊藤製油製のセルボノール #10、#30、#60、R-40、

S-7など)、シクロペンタジエン化油(市販品として伊藤製油製のCPオイル、CPオイル-Sなど)などが挙げられる。

【0107】

前記天然ワックスとしては、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス及び石油ワックスから選択される少なくともいずれかが好ましく、特に植物系ワックスが好ましい。前記天然ワックスとしては、特に、前記トナー受像層の熱可塑性樹脂として水系の熱可塑性樹脂を用いた場合の相溶性等の点で、水分散型ワックスが好ましい。

【0108】

前記植物系ワックスとしては、例えば、カルナバワックス(市販品として日本精鑛製EMUSTAR-0413、中京油脂製セロゾール524など)、ヒマシ油(市販品として伊藤製油製精製ヒマシ油など)、ナタネ油、大豆油、木ろう、綿ろう、ライスワックス、サトウキビワックス、キャンデリラワックス、ジャパソワックス、ホホバ油、などが挙げられる。これらの中でも、特に、耐オフセット性、耐接着性、通紙性、光沢感が優れ、ひび割れが生じ難く、高画質の画像を形成可能な電子写真用受像シートを提供可能である点で、融点が70～95℃のカルナバワックスが特に好ましい。

前記動物系ワックスとしては、例えば、蜜蝋、ラノリン、鯨蝋、ステ蝋(鯨油)、及び、羊毛蝋、等が挙げられる。

【0109】

前記鉱物系ワックスとしては、例えば、モンタンワックス、モンタン系エステルワックス、オゾケライト、セレシン、脂肪酸エステル(市販品として新日本理化学製サンソサイザーDOA、AN-800、DINA、DIDA、DOZ、DOS、TOTM、TITM、E-PS、nE-PS、E-PO、E-4030、E-6000、E-2000H、E-9000H、TCP、C-1100等)、などが挙げられる。これらの中でも、特に、耐オフセット性、耐接着性、通紙性、光沢感が優れ、ひび割れが生じ難く、高画質の画像を形成可能な電子写真用受像シートを提供可能である点で、融点が70～95℃のモンタンワックスが特に好ましい。

【0110】

前記石油ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス（市販品として日本精錬製パラフィンワックス155、150、140、135、130、125、120、115、HNP-3、HNP-5、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12、HNP-14G、SP-0160、SP-0145、SP-1040、SP-1035、SP-3040、SP-3035、NPS-8070、NPS-L-70、OX-2151、OX-2251、EMUSTAR-0384、EMUSTAR-0136、中京油脂製セロゾール686、428、651-A、A、H-803、B-460、E-172、866、K-133、ハイドリンD-337、E-139、日石三菱石油製125°パラフィン、125°FD、130°パラフィン、135°パラフィン、135°H、140°パラフィン、140°N、145°パラフィン、パラフィンワックスMなど）、マイクロクリスタリンワックス（市販品として日本精錬製Hi-Mic-2095、Hi-Mic-3090、Hi-Mic-1080、Hi-Mic-1070、Hi-Mic-2065、Hi-Mic-1045、Hi-Mic-2045、EMUSTAR-0001、EMUSTAR-042X、中京油脂製セロゾール967、M、日石三菱石油製155マイクロワックス、180マイクロワックスなど）、ペトロラタム（市販品として日本精錬製OX-1749、OX-0450、OX-0650B、OX-0153、OX-261BN、OX-0851、OX-0550、OX-0750B、JP-1500、JP-056R、JP-011Pなど）、などが挙げられる。

【0111】

前記天然ワックスの前記トナー受像層（表面）における含有量（ g/m^2 ）としては、 $0.1 \sim 4 \text{ g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.2 \sim 2 \text{ g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

前記含有量が、 $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満であると、耐オフセット性、耐接着性が特に不十分となることがあり、 $4 \text{ g}/\text{m}^2$ を超えると、ワックス量が多過ぎ、形成される画像の画質が劣ることがある。

【0112】

前記天然ワックスの融点（℃）としては、特に、耐オフセット性、及び、通紙

性の点で、70～95℃が好ましく、75～90℃がより好ましい。

【0113】

前記マット剤としては、種々の公知のものが挙げられる。前記マット剤として用いられる固体粒子は、無機粒子と有機粒子とに分類できる。無機マット剤の材料としては、具体的には、酸化物（例えば、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム）、アルカリ土類金属塩（例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム）、ハロゲン化銀（例えば、塩化銀、臭化銀）及びガラスが挙げられる。

【0114】

前記無機マット剤としては、例えば、西独特許2529321号、英国特許760775号、同1260772号、米国特許1201905号、同2192241号、同3053662号、同3062649号、同3257206号、同3322555号、同3353958号、同3370951号、同3411907号、同3437484号、同3523022号、同3615554号、同3635714号、同3769020号、同4021245号、同4029504号の各明細書に記載されたものが挙げられる。

【0115】

前記有機マット剤の材料には、デンプン、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート）、セルロースエーテル（例えば、エチルセルロース）及び合成樹脂が含まれる。合成樹脂は、水不溶性又は水難溶性であることが好ましい。前記水不溶性又は水難溶性の合成樹脂としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（例えば、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ポリアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリグリシジル（メタ）アクリレート）、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリビニルエステル（例えば、ポリ酢酸ビニル）、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン）、ポリスチレン、ベンゾグアナミン樹脂、ホルムアルデヒド縮合ポリマー、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン、などが挙げられる。

以上のポリマーに使用されるモノマーを組み合わせたコポリマーを用いてもよ

い。

【0116】

前記コポリマーの場合、少量の親水性の繰り返し単位が含まれていてもよい。前記親水性の繰り返し単位を形成するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸、など挙げられる。

前記有機マット剤としては、例えば、英国特許1055713号、米国特許1939213号、同2221873号、同2268662号、同2322037号、同2376005号、同2391181号、同2701245号、同2992101号、同3079257号、同3262782号、同3443946号、同3516832号、同3539344号、同3591379号、同3754924号、同3767448号の各明細書、特開昭49-106821号公報、特開昭57-14835号公報に記載されたものが挙げられる。

また、二種類以上の固体粒子を併用してもよい。前記固体粒子の平均粒径は、例えば、1～100 μm が好ましく、4～30 μm がより好ましい。前記固体粒子の使用量は、0.01～0.5 g/m²が好ましく、0.02～0.3 g/m²がより好ましい。

【0117】

本発明のトナー受像層に添加される離型剤としては、これらの誘導体や、酸化物、精製品、混合物を用いることもできる。また、これらは、反応性の置換基を有していてもよい。

【0118】

前記離型剤の融点（℃）としては、特に耐オフセット性、及び、通紙性の点で、70～95℃が好ましく、75～90℃がより好ましい。

また前記離型剤としては、特に、前記トナー受像層の熱可塑性樹脂として水系の熱可塑性樹脂を用いた場合の相溶性等の点で、水分散型の離型剤が好ましい。

【0119】

前記離型剤の前記トナー受像層における含有量としては、0.1～10質量%

が好ましく、0.3～8.0質量%がより好ましく、0.5～5.0質量%が更に好ましい。

【0120】

ー可塑剤ー

前記可塑剤としては、公知の樹脂用の可塑剤を特に制限なく使用することができる。該可塑剤は、トナーを定着する時の熱及び圧力のいずれかによって、トナー受像層が流動又は柔軟化するのを調整する機能を有する。

前記可塑剤としては、「化学便覧」（日本化学会編、丸善）や、「可塑剤ーその理論と応用ー」（村井孝一編著、幸書房）や、「可塑剤の研究 上」「可塑剤の研究 下」（高分子化学協会編）や、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）等を参考にして選択することができる。

【0121】

前記可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、アビエチン酸エステル類、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類、アゼライン酸エステル類、安息香酸エステル類、酪酸エステル類、エポキシ化脂肪酸エステル類、グリコール酸エステル類、プロピオン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、クエン酸エステル類、スルホン酸エステル類、カルボン酸エステル類、コハク酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、フタル酸エステル類、ステアリン酸エステル類等；アミド類（例えば、脂肪酸アミド類、スルホアミド類等）、エーテル類、アルコール類、ラクトン類、ポリエチレンオキシ類、などが挙げられる（特開昭59-83154号、同59-178451号、同59-178453号、同59-178454号、同59-178455号、同59-178457号、同62-174754号、同62-245253号、同61-209444号、同61-200538号、同62-8145号、同62-9348号、同62-30247号、同62-136646号、同62-174754号、同62-245253号、同61-209444号、同61-200538号、同62-8145号、同62-9348号、同62-30247号、同62-136646号、特開平2-235694号各公報等参照）。なお、前記可塑剤は、樹脂に混合して使用することができる

。

【0122】

前記可塑剤としては、比較的低分子量のポリマーを用いることができる。この場合、該可塑剤の分子量としては、可塑化されるべきバインダー樹脂の分子量より低いものが好ましい。前記分子量は15000以下が好ましく、5000以下がより好ましい。また、ポリマー可塑剤の場合、可塑化されるべきバインダー樹脂と同種のポリマーであることが好ましい。例えば、ポリエステル樹脂の可塑化には、低分子量のポリエステルが好ましい。更にオリゴマーも可塑剤として用いることができる。上記化合物以外にも市販品として、例えば、旭電化工業製アデカサイザーPN-170、PN-1430；C. P. HALL社製品PARAPLEX-G-25、G-30、G-40；理化ハーキュレス製品エステルガム8L-JA、エステルR-95、ペントリン4851、FK115、4820、830、ルイゾール28-JA、ピコラスチックA75、ピコテックスLC、クリスタレックス3085、等が挙げられる。

【0123】

前記可塑剤は、トナー粒子がトナー受像層に埋め込まれる際に生じる応力や歪み（弾性力や粘性などの物理的な歪み、分子やバインダー主鎖やペンダント部分などの物質収支による歪み等）を緩和するために任意に使用することができる。

前記可塑剤は、トナー受像層中において、ミクロに分散された状態でもよいし、海島状にミクロに相分離した状態でもよいし、バインダー等の他の成分と充分に混合溶解した状態でもよい。

前記可塑剤の、前記トナー受像層における含有量としては、0.001～90質量%が好ましく、0.1～60質量%がより好ましく、1～40質量%が更に好ましい。

前記可塑剤は、スベリ性（摩擦力低下による搬送性向上）の調整や、定着部オフセット（定着部へのトナーや層の剥離）の改良、カールバランスの調整、帯電調整（トナー静電像の形成）等の目的で使用してもよい。

【0124】

ーフィラーー

前記フィラーとしては、有機又は無機のフィラーが挙げられ、バインダー樹脂用の補強剤や、充填剤、強化材として公知のものが用いることができる。該フィラーとしては、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）、「新版 プラスチック配合剤 基礎と応用」（大成社）、「フィラーハンドブック」（大成社）等を参考にして選択することができる。

前記フィラーとしては、無機フィラー（又は無機顔料）を好適に用いることができる。前記無機フィラー（無機顔料）としては、例えば、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛、酸化コバルト、ストロンチウムクロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ムライト、等が挙げられる。これらの中でも、シリカ、アルミナが好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記フィラーとしては、粒径の小さいものが好ましい。粒径が大きいと、トナー受像層の表面が粗面化し易い。

【0125】

前記シリカには、球状シリカと無定形シリカが含まれる。該シリカは、乾式法、湿式法又はエアロゲル法により合成できる。疎水性シリカ粒子の表面を、トリメチルシリル基又はシリコーンで表面処理してもよい。シリカとしては、コロイド状シリカが好ましい。前記シリカの平均粒径としては、4～120 nmが好ましく、4～90 nmがより好ましい。

前記シリカは、多孔質であるのが好ましい。多孔質シリカの平均孔径は、50～500 nmが好ましい。また、多孔質シリカの質量当りの平均孔容積は、例えば、0.5～3 ml/gが好ましい。

【0126】

前記アルミナには、無水アルミナ及びアルミナ水和物が含まれる。無水アルミナの結晶型としては、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ζ 、 η 、 θ 、 κ 、 ρ 又は χ を用いることができる。無水アルミナよりもアルミナ水和物の方が好ましい。アルミナ水和物としては、一水和物又は三水和物を用いることができる。一水和物には、擬ペーマイト、ペーマイト及びダイアスポアが含まれる。三水和物には、ジブサイト及びバイヤライトが含まれる。アルミナの平均粒径としては、4～300 nmが好ま

しく、4～200 nmがより好ましい。アルミナは、多孔質であるのが好ましい。多孔質アルミナの平均孔径としては、50～500 nmが好ましい。多孔質アルミナの質量当りの平均孔容積としては、0.3～3 ml/gが好ましい。

【0127】

前記アルミナ水和物は、アルミニウム塩溶液にアンモニアを加えて沈澱させるゾルゲル法、又はアルミン酸アルカリを加水分解する方法により合成できる。無水アルミナは、アルミナ水和物を加熱により脱水することによって得ることができる。

前記フィラーは、前記トナー受像層のバインダーの乾燥質量100質量部に対して、5～2000質量部であることが好ましい。

【0128】

—架橋剤—

前記架橋剤は、前記トナー受像層の保存安定性や、熱可塑性等を調整するために配合することができる。前記架橋剤としては、反応基としてエポキシ基や、イソシアネート基、アルデヒド基、活性ハロゲン基、活性メチレン基、アセチレン基、その他公知の反応基を2個以上分子内に有する化合物が用いられる。

【0129】

前記架橋剤としては、水素結合、イオン結合、配位結合等により結合を形成することが可能な基を2個以上有する化合物も用いることができる。

前記架橋剤としては、樹脂用のカップリング剤、硬化剤、重合剤、重合促進剤、凝固剤、造膜剤、造膜助剤、等が挙げられる。前記カップリング剤としては、例えば、クロロシラン類、ビニルシラン類、エポキシシラン類、アミノシラン類、アルコキシアルミニウムキレート類、チタネートカップリング剤などが挙げられる他、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）等に挙げられた公知のものを用いることができる。

【0130】

—帯電制御剤—

前記トナー受像層には、トナーの転写や、付着等を調整したり、トナー受像層の帯電接着を防止するために、帯電制御剤を含有させることが好ましい。前記帯電制御剤としては、従来から公知の各種帯電制御剤を使用することができる。前

記帯電制御剤としては、例えば、カチオン界面活性剤や、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の界面活性剤等の他、高分子電解質、導電性金属酸化物等を使用できる。例えば、第4級アンモニウム塩や、ポリアミン誘導体、カチオン変性ポリメチルメタクリレート、カチオン変性ポリスチレン等のカチオン系帯電防止剤、アルキルホスフェート、アニオン系ポリマー等のアニオン系帯電防止剤、脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド等のノニオン系帯電防止剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0131】

トナーが負電荷を有する場合、トナー受像層に配合される帯電制御剤としては、例えば、カチオンやノニオンが好ましい。

前記導電性金属酸化物としては、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 等を挙げることができる。これらの導電性金属酸化物は、単独で使用しても良く、これらの複合酸化物で使用しても良い。また、金属酸化物は、異種元素を更に含有させてもよく、例えば、 ZnO に対して、 Al 、 In 等、 TiO_2 に対して Nb 、 Ta 等、 SnO_2 に対しては、 Sb 、 Nb 、ハロゲン元素等を含有（ドーピング）させることができる。

【0132】

—その他の添加剤—

前記トナー受像層に使用され得る材料には、出力画像の安定性改良、またトナー受像層自身の安定性改良のため各種添加剤を含めることができる。前記添加剤としては、種々の公知の酸化防止剤、老化防止剤、劣化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体、光安定剤、防腐剤、防かび剤、等が挙げられる。

【0133】

前記酸化防止剤としては、例えば、クロマン化合物、クマラン化合物、フェノール化合物（例えば、ヒンダードフェノール）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン化合物が挙げられる。なお、前記酸化防止剤については、特開昭61-159644号公報などに記載されている。

【0134】

前記老化防止剤としては、例えば、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品 改訂第2版」（1993年、ラバーダイジェスト社）p76～121に記載のものが挙げられる。

【0135】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール化合物（米国特許3533794号明細書記載）、4-チアゾリドン化合物（米国特許3352681号明細書記載）、ベンゾフェノン化合物（特開昭46-2784号公報記載）、紫外線吸収ポリマー（特開昭62-260152号公報記載）が挙げられる。

【0136】

前記金属錯体としては、例えば、米国特許4241155号、同4245018号、同4254195号の各明細書、特開昭61-88256号、同62-174741号、同63-199248号、特開平1-75568号、同1-74272号の各公報に記載されている。

【0137】

前記トナー受像層に使用され得る材料には、上述したように公知の写真用添加剤を添加することができる。前記写真用添加剤としては、例えば、リサーチ・デイスクロージャー誌（以下、RDと略記する）No.17643（1978年12月）、同No.18716（1979年11月）及び同No.307105（1989年11月）に記載されており、その該当箇所を下記にまとめて示す。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 増白剤	24頁	648頁右欄	868頁
2. 安定剤	24頁～25頁	649頁右欄	868～870頁
3. 光吸収剤 (紫外線吸収剤)	25頁～26頁	649頁右欄	873頁
4. 色素画像安定剤	25頁	650頁右欄	872頁
5. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～875頁
6. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
7. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁

8. 塗布助剤 (界面活性剤)	26頁～27頁	650頁右欄	875～876頁
9. スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
10. マット剤			878～879頁

【0 1 3 8】

〔トナー受像層の諸物性〕

前記トナー受像層は、定着部材との定着温度における180度剥離強さが、0.1N/25mm以下が好ましく、0.041N/25mm以下がより好ましい。

ここで、前記180度剥離強さは、定着部材の表面素材を用い、JIS K 6887に記載の方法に準拠して測定することができる。

前記トナー受像層は、白色度が高いのが好ましい。該白色度としては、JIS P 8123に規定される方法で測定して、85%以上が好ましい。また、440nm～640nmの波長域で、分光反射率が85%以上、かつ同波長域の最大分光反射率と最低分光反射率の差が5%以内が好ましい。更には、400nm～700nmの波長域で分光反射率が85%以上、かつ同波長域の最大分光反射率と最低分光反射率の差が5%以内がより好ましい。

また、前記白色度としては、具体的には、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$)色空間において、 L^* 値は80以上が好ましく、85以上がより好ましく、90以上が更に好ましい。また、白色色味はできるだけニュートラルであるのが好ましい。前記白色色味としては、 $L^*a^*b^*$ 空間において、 $(a^*)^2 + (b^*)^2$ の値は50以下が好ましく、18以下がより好ましく、5以下が更に好ましい。

【0 1 3 9】

前記トナー受像層としては、光沢度が高いのが好ましい。前記光沢度としては、トナーが無い白色から最大濃度の黒色までの全領域において、45度光沢度は60以上が好ましく、75以上がより好ましく、90以上が更に好ましい。

但し、前記光沢度は110以下が好ましい。前記光沢度が、110を超えると、金属光沢のようになり、画質としては好ましくない。

尚、前記光沢度は、J I S Z 8 7 4 1に基づいて測定することができる。

【0140】

前記トナー受像層は、平滑性が高いのが好ましい。該平滑度としては、トナーが無い白色から最大濃度の黒色までの全領域において、算術平均粗さ（R a）は $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

なお、前記算術平均粗さは、J I S B 0 6 0 1、J I S B 0 6 5 1、J I S B 0 6 5 2に基づいて測定することができる。

【0141】

前記トナー受像層は、以下の項目の内の1項目の物性を有することが好ましく、更に好ましくは、複数の項目、最も好ましくは、全ての項目の物性を有することが適当である。

(1) トナー受像層の T_m （熔融温度）は 30°C 以上が好ましく、トナーの $T_m + 20^\circ\text{C}$ 以下がより好ましい。

(2) トナー受像層の粘度が $1 \times 10^5 \text{ cP}$ になる温度が、 40°C 以上が好ましく、トナーのそれより低いことがより好ましい。

(3) トナー受像層の定着温度における貯蔵弾性率（ G' ）が、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ が好ましい。損失弾性率（ G'' ）が、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ が好ましい。

(4) トナー受像層の定着温度における損失弾性率（ G'' ）と、貯蔵弾性率（ G' ）との比である損失正接（ G''/G' ）は、 $0.01 \sim 10$ が好ましい。

(5) トナー受像層の定着温度における貯蔵弾性率（ G' ）は、トナーの定着温度における貯蔵弾性率（ G'' ）に対して、 $-50 \sim +2500$ が好ましい。

(6) 熔融トナーのトナー受像層上の傾斜角は、 50° 以下が好ましく、 40° 以下がより好ましい。

また、トナー受像層としては、特許第2788358号明細書、特開平7-248637号公報、同8-305067号公報、同10-239889号公報等に開示されている物性等を満足するものが好ましい。

【0142】

前記トナー受像層としては、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{15} \Omega / \text{cm}^2$ の範囲（25℃、65%RHの条件にて）の表面電気抵抗を有するのが好ましい。

前記表面抵抗が、 $1 \times 10^6 \Omega / \text{cm}^2$ 未満であると、トナー受像層にトナーが転写される際のトナー量が充分でなく、得られるトナー画像の濃度が低くなり易いことがあり、 $1 \times 10^{15} \Omega / \text{cm}^2$ を超えると、転写時に必要以上の電荷が発生し、トナーが充分に転写されず、画像の濃度が低く、電子写真用受像シートに取り扱い中に静電気を帯びて塵埃が付着し易くなることがある。また、複写時にミスフィード、重送、放電マーク、トナー転写ヌケ等が発生することがある。

【0143】

尚、前記支持体に対し、トナー受像層と反対側の面の表面電気抵抗としては、 $5 \times 10^8 \sim 3.2 \times 10^{10} \Omega / \text{cm}^2$ が好ましく、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10} \Omega / \text{cm}^2$ がより好ましい。

ここで、前記表面電気抵抗の測定は、JIS K6911に準拠し、サンプルを温度20℃、湿度65%の環境下に8時間以上調湿し、同じ環境下で、アドバンテスト（株）製R8340を使用し、印加電圧100Vの条件で、通電して1分間経過した後測定することができる。

【0144】

—その他の層—

前記その他の層としては、例えば、表面保護層、バック層、中間層、密着改良層、下塗り層、クッション層、帯電調節（防止）層、反射層、色味調製層、保存性改良層、接着防止層、アンチカール層、及び、平滑化層等が挙げられる。これらの層は、単層構成であってもよく、2以上の層より構成されていてもよい。

【0145】

前記表面保護層は、前記電子写真用受像シートにおける表面の保護、保存性の改良、取り扱い性の改良、筆記性の付与、機器通過性の改良、アンチオフセット性の付与等の目的で、前記トナー受像層の表面に設けることができる。該表面保護層は、1層であってもよいし、2層以上の層からなってもよい。表面保護層には、バインダーとして各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を用いることが

でき、前記トナー受像層と同種の樹脂を用いるのが好ましい。但し、熱力学的特性や、静電特性等は、トナー受像層と同じである必要はなく、各々最適化することができる。

【0146】

前記表面保護層には、トナー受像層に使用可能な、前述の各種の添加剤を配合することができる。特に、前記表面保護層には、本発明で使用する離型剤と共に、他の添加剤、例えば、マット剤等を配合することができる。なお、前記マット剤としては、種々の公知のものが挙げられる。

前記電子写真用受像シートにおける最表面層（例えば、表面保護層が形成されている場合には、表面保護層等）としては、定着性の点で、トナーとの相溶性が良いのが好ましい。具体的には、熔融したトナーとの接触角が、例えば0～40度が好ましい。

【0147】

前記バック層は、前記電子写真用受像シートにおいて、裏面出力適性付与、裏面出力画質改良、カールバランス改良、機器通過性改良等の目的で、支持体に対して、トナー受像層の反対側に設けられるのが好ましい。

前記バック層の色としては、特に制限はないが、前記電子写真用受像シートが、裏面にも画像を形成する両面出力型受像紙の場合、バック層も白色であることが好ましい。白色度及び分光反射率は、表面と同様に85%以上が好ましい。

また、両面出力適性改良のため、バック層の構成がトナー受像層側と同様であってもよい。バック層には、上記で説明した各種の添加剤を用いることができる。このような添加剤として、特にマット剤や、帯電調整剤等を配合することが適当である。バック層は、単層構成であってもよく、2層以上の積層構成であってもよい。

また、定着時のオフセット防止のため、定着ローラ等に離型性オイルを用いている場合、バック層は、オイル吸収性としてもよい。

【0148】

前記密着改良層は、前記電子写真用受像紙において、支持体及びトナー受像層の密着性を改良する目的で、形成するのが好ましい。密着改良層には、前述の各

種の添加剤を配合することができ、特に架橋剤を配合するのが好ましい。また、前記電子写真用受像シートには、トナーの受容性を改良するため、該密着改良層及びトナー受像層の間に、更にクッション層等を設けるのが好ましい。

【0149】

前記中間層は、例えば、支持体及び密着改良層の間、密着改良層及びクッション層の間、クッション層及びトナー受像層の間、トナー受像層及び保存性改良層との間等に形成することができる。もちろん、支持体、トナー受像層、及び、中間層からなる電子写真用受像シートの場合には、中間層は、例えば、支持体及びトナー受像層の間に存在させることができる。

【0150】

〔トナー〕

前記電子写真材料は、印刷又は複写の際に、トナー受像層にトナーを受容させて使用される。

前記トナーは、結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有し、必要に応じて離型剤、その他の成分を含有する。

【0151】

ー トナー 結着樹脂 ー

前記結着樹脂としては、スチレン、パラクロルスチレンなどのスチレン類；ビニルナフタレン、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメチレン脂肪族カルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのビニルニトリル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなどの*N*-ビニル化合物類；メタクリル酸、アクリル酸、桂皮酸などのビニルカルボン酸類などビニル系モノマ

一の単独重合体やその共重合体、更には各種ポリエステル類を使用することができ、各種ワックス類を併用することも可能である。

これらの樹脂の中で、特に前記トナー受像層に用いたものと同一系統の樹脂を用いるのが好ましい。

【0152】

ー トナー 着色剤 ー

前記着色剤としては、通常トナーに用いられているものを制限なく使用することができ、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーメネントオレンジ GTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン 3B、ブリリアンカーミン 6B、デイポンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミン Bレーキ、レーキレッド C、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンドブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレレートなどの種々の顔料が挙げられる。また、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などが挙げられる。これら着色剤は 1 種単独で使用してもよいし、複数種類を併せて使用してもよい。

前記着色剤の含有量は、2～8 質量%の範囲が好ましい。前記着色剤の含有量が 2 質量%以上であれば着色力が弱くなることもなく、一方、8 質量%以下であれば、透明性が損なわれることもないので好ましい。

【0153】

ー トナー 離型剤 ー

前記離型剤としては、原理的には、公知のワックス全てが使用可能であるが、比較的 low molecular weight の高結晶性ポリエチレンワックス、フィッシュアトロープシワックス、アミドワックス、ウレタン化合物など窒素を含有する極性ワックスなどが

特に有効である。ポリエチレンワックスについては分子量 1000 以下が好ましく、300～1000 の範囲がより好ましい。

【0154】

前記ウレタン結合を有する化合物は、低分子量であっても極性基による凝集力の強さにより、固体状態を保ち、融点も分子量のわりには高く設定できるので好適である。分子量の好ましい範囲は 300～1000 である。原料は、ジイソシアン酸化合物類とモノアルコール類との組み合わせ、モノイソシアン酸とモノアルコールとの組み合わせ、ジアルコール類とモノイソシアン酸との組み合わせ、トリアルコール類とモノイソシアン酸との組み合わせ、トリイソシアン酸化合物類とモノアルコール類との組み合わせなど、種々の組み合わせを選択することができ、高分子量化させないために、多官能基と単官能基の化合物を組み合わせることが好ましく、また等価の官能基量となるようにすることが重要である。

【0155】

具体的な、原料化合物のうちモノイソシアン酸化合物としては、例えば、イソシアン酸ドデシル、イソシアン酸フェニル及びその誘導体、イソシアン酸ナフチル、イソシアン酸ヘキシル、イソシアン酸ベンジル、イソシアン酸ブチル、イソシアン酸アリルなどが挙げられる。

ジイソシアン酸化合物としては、ジイソシアン酸トリレン、ジイソシアン酸 4、4' ジフェニルメタン、ジイソシアン酸トルエン、ジイソシアン酸 1、3-フェニレン、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、ジイソシアン酸 4-メチル-m-フェニレン、ジイソシアン酸イソホロンなどが挙げられる。

モノアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノールなど極く一般的なアルコール類を使用することが可能である。

原料化合物のうちジアルコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコールなど多数のグリコール類；トリアルコール類としては、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、トリメタノールエタンなどが使用可能であるが、必ずしもこの範囲に限定されない。

【0156】

これらのウレタン化合物類は、通常の離型剤のように、混練時に樹脂や着色剤とともに混合して、混練粉碎型トナーとしても使用できる。また、前記の乳化重合凝集溶融法トナーに用いる場合には、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱してホモジナイザーや圧力吐出型分散機で強い剪断をかけて微粒子化し、 $1\mu\text{m}$ 以下の離型剤粒子分散液を調製し、樹脂粒子分散液、着色剤分散液などとともに用いることができる。

【0157】

ートナー その他の成分ー

また、本発明のトナーには、内添剤、帯電制御剤、無機微粒子等のその他の成分を配合することができる。内添剤としては、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、又はこれら金属を含む化合物などの磁性体を使用することができる。

【0158】

前記帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミヤ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することができる。なお、凝集、溶融時の安定性に影響するイオン強度の制御や、廃水汚染を減少する観点から水に溶解しにくい材料が好ましい。

【0159】

前記無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど、通常、トナー表面の外添剤を全て使用で、それらをイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散して使用することが好ましい。

【0160】

更に、乳化重合、シード重合、顔料分散、樹脂粒子分散、離型分散、凝集、更には、それらの安定化などに界面活性剤を用いることができる。例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面

活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤、また、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。その際の分散手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものが使用可能である。

【0161】

なお、前記トナーには、必要に応じて更に外添剤を添加してもよい。前記外添剤としては、無機粉末及び有機粒子等が挙げられる。前記無機粒子としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaSO_4 、 MgSO_4 等を例示することができる。また、前記有機粒子としては、脂肪酸又はその誘導体や、これ等の金属塩等の粉末、フッ素系樹脂、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂等の樹脂粉末を用いることができる。これらの粉末の平均粒径は、例えば、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0162】

前記トナーの製造方法は、特に制限されないが、(i)樹脂粒子を分散させてなる分散液中で凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程、(ii)前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程、及び(iii)前記付着粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程、とを含むトナーの製造方法により得られるものが好ましい。

【0163】

—トナー物性等—

本発明のトナーの体積平均粒子径は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

前記トナーの体積平均粒子径が小さすぎると、トナーのハンドリング（補給性、クリーニング性、流動性等）に悪影響が生じる場合があり、また、粒子生産性が低下する場合がある。一方、トナーの体積平均粒子径が大すぎると、粒状性、

転写性に起因する画質、解像度に悪影響を与える場合がある。

また、本発明のトナーは、前記トナーの体積平均粒子径範囲を満たし、かつ体積平均粒度分布指数（ GSD_v ）は、1.3 以下が好ましい。

前記体積平均粒度分布指数（ GSD_v ）と数平均粒度分布指数（ GSD_n ）との比（ GSD_v / GSD_n ）は、0.95 以上が好ましい。

また、本発明のトナーは、前記トナーの体積平均粒子径範囲を満たし、かつ下記式で表される形状係数の平均値は 1.00 ～ 1.50 が好ましい。

$$\text{形状係数} = (\pi \times L^2) / (4 \times S)$$

ただし、前記式中、 L は、トナー粒子の最大長を表す。 S は、トナー粒子の投影面積を表す。

トナーが上記条件を満たす場合には、画質、特に、粒状性、解像度に効果があり、また、転写に伴う抜けやブラーが生じにくく、平均粒径が小さくなくてもハンドリング性に悪影響が出にくくなる。

【0164】

なお、トナー自体の 150℃における貯蔵弾性率 G' （角周波数 10 rad/sec で測定）は、10 ～ 200 Pa であることが、定着工程での画質向上とオフセット性の防止の面から適当である。

【0165】

<銀塩写真材料>

前記銀塩写真材料としては、例えば、前記本発明の支持体上に、少なくとも YMC に発色する画像形成層を設けた構成を有し、焼付露光されたハロゲン化銀写真用シートを複数の処理槽内を浸漬しながら通過することにより、発色現像、漂白定着、水洗を行い、乾燥するハロゲン化銀写真方式、等が挙げられる。

【0166】

<インクジェット記録用材料>

前記インクジェット記録用材料としては、例えば、本発明の画像記録材料用支持体上に、水性インク（色材として染料又は顔料を用いたもの）及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を受容できる前記色材受容層を有する。

【0167】

＜熱転写材料＞

前記熱転写材料としては、例えば、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、少なくとも画像形成層としての熱溶解性インク層を設けた構成を有し、感熱ヘッドにより加熱して熱溶解性インク層からインクを熱転写シート上に溶解転写する方式などが挙げられる。

【0168】

＜感熱材料＞

前記感熱材料としては、例えば、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、少なくとも熱発色層を設けた構成を有し、感熱ヘッドによる加熱と紫外線による定着の繰り返しにより画像を形成するサーモオートクローム方式（TA方式）において用いられる感熱材料等が挙げられる。

【0169】

＜昇華転写材料＞

前記昇華転写材料としては、例えば、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、少なくとも熱拡散性色素（昇華性色素）を含有するインク層を設けた構成を有し、感熱ヘッドにより加熱してインク層から熱拡散性色素を昇華転写シート上に転写する昇華転写方式などが挙げられる。

【0170】

＜印刷用紙＞

前記画像記録材料用支持体は、印刷用紙として用いることも好ましい。印刷用紙として用いる場合には、印刷機械によりインク等を塗布する点から、機械強度が高いものが好ましい。

【0171】

前記基紙として原紙を用いる場合、紙に填料、柔軟剤、製紙用内添助剤等を含有させるのが好ましい。填料としては、一般に使用されているものが使用でき、例えば、クレー、焼成クレー、珪藻土、タルク、カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、非晶質シリカ、水酸化アル

ミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛等の無機填料、尿素ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子等の有機填料、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0172】

前記製紙用内添助剤としては、例えば、従来から使用されている各種のノニオン性、カチオン性、アニオン性の歩留まり向上剤、濾水度向上剤、紙力向上剤、内添サイズ剤等が挙げられる。具体的には、硫酸バンド、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、塩基性塩化アルミニウム、塩基性ポリ水酸化アルミニウム等の塩基性アルミニウム化合物；硫酸第一鉄、硫酸第二鉄等の多価金属化合物、澱粉、加工澱粉、ポリアクリルアミド、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミン樹脂、ポリアミン、ポリエチレンイミン、植物ガム、ポリビニルアルコール、ラテックス、ポリエチレンオキサイド等の水溶性高分子、親水性架橋ポリマー粒子分散物及びこれらの誘導体或いは変成物等の各種化合物が例示でき、これらの物質は前記製紙用内添助剤としての機能のいくつかを同時に有するものである。

【0173】

次に、内添サイズ剤としての機能が著しいものとしては、アルキルケテンダイマー系化合物、アルケニル無水コハク酸系化合物、スチレンーアクリル系化合物、高級脂肪酸系化合物、石油樹脂系サイズ剤やロジン系サイズ剤が挙げられる。

【0174】

更に、染料、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の抄紙用内添剤を用途に応じて適宜添加してもよい。

【0175】

前記印刷用紙は、オフセット印刷用紙として特に好適であり、その他にも凸版印刷用紙、グラビア印刷用紙、電子写真用紙として使用することが可能である。

【0176】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限

定されるものではない。

【0177】

(実施例1)

広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) をディスクリファイナーで 300 ml (カナダ標準ろ水度、C. S. F.) まで叩解し、繊維長 0.58 mm のパルプ紙料を作製した。このパルプ紙料にパルプ質量を基準として、カチオン澱粉 1.2 質量%、アルキルケテンダイマー (AKD) 0.5 質量%、アニオンポリアクリルアミド 0.3 質量%、エポキシ化脂肪酸アミド (EFA) 0.2 質量%、及びポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン 0.3 質量% の割合となるように添加した。なお、前記 AKD は、アルキルケテンダイマー (アルキル部分は、ベヘン酸を主体とする脂肪酸に由来する) を意味する。前記 EFA は、エポキシ化脂肪酸アミド (脂肪酸部分は、ベヘン酸を主体とする脂肪酸に由来する) を意味する。

【0178】

得られたパルプ紙料を長網式抄紙機により坪量 150 g/m^2 の原紙を作製した。前記長網式抄紙機の手速度は 400 m/min であり、J/W 比は 0.98 であった。

抄紙機のワイヤーは、振幅が 25 mm のシェーキングを行った。

抄紙機の後半では 55 メッシュのワイヤーを有するダンデーロールを使用した。

長網式抄紙機の乾燥ゾーンの間でサイズプレス装置により、原紙の両面に固形成分で 0.5 g/m^2 となるように、ポリビニルアルコール (PVA) を塗布し、乾燥した。

抄紙工程の最後において、原紙の表面 (画像形成層を設ける側の面) が、金属ロール (表面温度 110°C) と接触し、原紙の裏側が、金属ロール (表面温度 40°C) と接触するように、マシンカレンダー装置を配置し、ニップ圧 150 kN/m (153 kgf/cm) でマシンカレンダーリング処理を行った。

【0179】

次に、前記マシンカレンダーリング処理後、原紙表面 (画像形成層を設ける側の

面) が、金属ロール (表面温度 2 1 0 ℃) と接触し、原紙の裏面側が、ウレタン樹脂製のロール (表面温度 4 0 ℃) と接触するように、ソフトカレンダー装置を配置し、ニップ圧、2 1 0 k N / m (2 1 4 k g f / c m) でソフトカレンダー処理を行った。

【 0 1 8 0 】

得られた原紙について、以下のようにして、地合指数 (絞り 1 . 0 m m) 、地合指数の変化量、密度、及び密度の変化量を測定した。結果を表 1 に示す。

－地合指数－

地合指数の測定は、下記測定条件に基づき、M / K s y s t e m 社製の「3 - D シートアナライザー」を使用して測定した。原紙 3 枚について地合指数を測定し、その平均値で示した。なお、前記地合指数はその値が大きいほど、地合がよいことを示す。

〔測定条件〕

測定面積 : 1 0 c m × 1 0 c m

測定ポイント数 : 6 5 5 3 6 ポイント

絞りの直径 : 1 . 0 m m

【 0 1 8 1 】

－地合指数の変化量－

原紙の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃ にて 3 0 秒間接触させた前後における地合指数 (絞り 1 . 0 m m) を上記同様に測定し、地合指数の変化量 (接触前の地合指数 - 接触後の地合指数) を求めた。

【 0 1 8 2 】

－密度－

原紙の密度を、坪量 (J I S - P 8 1 2 4) / 厚さ (J I S P 8 1 1 8) により求めた。なお、原紙 3 枚について密度を測定し、その平均値で示した。

【 0 1 8 3 】

－密度の変化量－

原紙の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃ にて 3 0 秒間接触させた前後における密度を上記同様に測定し、密度の変化量 (接触前の密度 - 接触後の密

度)を求めた。

【0184】

(実施例2～5及び比較例1～4)

抄紙工程における各種条件を、下記表1, 2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2～5及び比較例1～4の各原紙を作製した。

得られた各原紙について、実施例1と同様にして密度及び地合指数を測定した。結果を表1, 2に示す。

【0185】

【表1】 パルプ原料及び原紙の物性

	濾水度(C. S. F.)	繊維長(mm)	密度(g/cm^3)	密度変化(g/cm^3)	地合指数	地合指数変化
実施例1	300ml	0.58	1.03	0.02	120	3
実施例2	280ml	0.54	1.06	0.04	132	6
実施例3	300ml	0.58	1.01	0.05	102	8
実施例4	260ml	0.56	1.02	0.07	95	11
実施例5	300ml	0.63	0.97	0.03	83	6
比較例1	410ml	0.74	0.96	0.07	53	11
比較例2	300ml	0.58	0.91	0.05	71	7
比較例3	360ml	0.66	0.86	0.02	39	2
比較例4	440ml	0.69	0.84	0.03	32	2

【0186】

【表 2】 抄紙工程における各設定条件

	J/W比	シェーキング	ダンデーロール	ソフトカレンダー温度(℃)
実施例1	0.98	使用	使用	210
実施例2	0.98	使用	使用	250
実施例3	0.98	使用	なし	180
実施例4	0.99	使用	なし	140
実施例5	0.95	なし	なし	160
比較例1	0.89	なし	なし	100
比較例2	0.98	なし	なし	100
比較例3	0.91	なし	なし	90
比較例4	0.88	なし	なし	90

【0187】

(実施例6～10及び比較例5～8)

実施例1～5及び比較例1～4の各原紙を用いて、下記方法により実施例6～10及び比較例5～8の各電子写真用受像紙を作製した。

ー二酸化チタン分散液ー

二酸化チタン（タイペーク（登録商標）A-220、石原産業製）40.0g、PVA102（クラレ（株）製）2.0g、及びイオン交換水58.0gを混合し、日本精機製作所製NBK-2を用いて分散させて二酸化チタン分散液（二酸化チタン顔料含有量が40質量%）を作製した。

【0188】

ートナー受像層用塗布液の調製ー

前記二酸化チタン分散液15.5g、カルナバワックス分散液（セロゾール524、中京油脂（株）製）15.0g、ポリエステル樹脂水分散物（固形分30質量%、KZA-7049、ユニチカ製）100.0g、増粘剤（アルコックスE30、明成化学製）2.0g、アニオン界面活性剤（AOT）0.5g、及びイオン交換水80mlを混合し、攪拌してトナー受像層用塗布液を調製した。

得られたトナー受像層用塗布液の粘度は、40mPa・sであり、表面張力は34mN/mであった。

【0189】

ーバック層用塗布液の調製ー

下記の成分を混合し、攪拌して、バック層用の塗布液を調製した。

アクリル樹脂水分散物(固形分30質量%、ハイロスXBH-997L、星光化学製)100.0g、マット剤(テクポマーMBX-12、積水化成品工業(株)製)5.0g、離型剤(ハイドリンD337、中京油脂(株)製)10.0g、増粘剤(CMC)2.0g、アニオン界面活性剤(AOT)0.5g、及びイオン交換水80mlを混合し、攪拌してバック層用塗布液を調製した。

得られたバック層用塗布液の粘度は、35mPa・sであり、表面張力は、33mN/mであった。

【0190】

ーバック層及びトナー受像層の塗工ー

前記実施例1～5及び比較例1～4の各原紙における裏面(トナー受像層を設けない側の表面)に、前記バック層用塗布液をバーコーターで乾燥質量が9g/m²となるように塗布し、バック層を形成した。

また、前記各原紙の表面に、前記トナー受像層用塗布液を、バーコーターで乾燥質量が12g/m²となるように塗布し、トナー受像層を形成した。なお、トナー受像層中の顔料の含有量は、熱可塑性樹脂に対して5質量%であった。

【0191】

前記バック層及び前記トナー受像層は、塗布した後、オンラインで熱風により乾燥した。前記乾燥は、バック層及びトナー受像層ともに塗布後2分以内に乾燥するように、乾燥風量及び温度を調整した。なお、乾燥点は、塗布表面温度が乾燥風の湿球温度と同じ温度となる点とした。

次いで、乾燥後、カレンダー処理を行った。前記カレンダー処理は、グロスカレンダーを用い、金属ローラを40℃に保温した状態で、ニップ圧14.7kN/m(15kgf/cm)の条件で行った。

【0192】

得られた各電子写真用受像紙をA4に裁断し、電子写真用プリンターを用いて画像をプリントした。使用したプリンターは、定着部を図1に示すベルト定着装

置 1 とした富士ゼロックス（株）製カラーレーザープリンター（DocuColor 1250-PF）を用いた。

即ち、図 1 に示すベルト定着装置 1 では、加熱ローラ 3 と、テンションローラ 5 とにわたって定着ベルト 2 が懸架され、テンションローラ 5 には、その上方で、定着ベルト 2 を介して、クリーニングローラ 6 が設けられ、更に、加熱ローラ 3 の下方には、定着ベルト 2 を介して、加圧ローラ 4 が設けられている。トナー潜像を有する電子写真用受像紙は、図 1 において、右側から、加熱ローラ 3 と、加圧ローラ 4 との間に挿入され、定着され、次いで、定着ベルト 2 に載って移動し、その過程で、冷却装置 7 によって冷却され、最後に、クリーニングローラ 6 で清浄化される。

前記ベルト定着装置 1 においては、定着ベルト 2 の搬送速度は、30 mm/秒であり、加熱ローラ 3 と加圧ローラ 4 との間のニップ圧力は、0.2 MPa（2 kgf/cm²）であり、加熱ローラ 3 の設定温度は、150℃であり、これが定着温度に相当する。なお、加圧ローラ 4 の設定温度は、120℃に設定した。

【0193】

得られた各電子写真プリントについて、以下のようにして、画質及び光沢性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0194】

<画質>

各電子写真プリントの画質を目視で観察し、下記基準に基づいて、画質の最も良好なものを A とし、次いで、B、C、D、E とランク付けし、評価した。

〔評価基準〕

- A・・・非常に優れている（高画質記録材料として有効）。
- B・・・優れている（高画質記録材料として有効）。
- C・・・中間である（高画質記録材料として不可）。
- D・・・劣る（高画質記録材料として不可）。
- E・・・非常に劣る（高画質記録材料として不可）。

【0195】

<光沢性>

各電子写真プリントの光沢性を目視で観察し、下記基準に基づいて、光沢の最も良好なものをAとして、次いで、B、C、D、Eとランク付けし、評価した。

〔評価基準〕

A・・・非常に優れている（高画質記録材料として有効）。

B・・・優れている（高画質記録材料として有効）。

C・・・中間である（高画質記録材料として不可）。

D・・・劣る（高画質記録材料として不可）。

E・・・非常に劣る（高画質記録材料として不可）。

【0196】

【表3】

	原紙	光沢性	画質
実施例6	実施例1	A	A
実施例7	実施例2	A	A
実施例8	実施例3	B	A
実施例9	実施例4	B	B
実施例10	実施例5	B	B
比較例5	比較例1	B	D
比較例6	比較例2	C	C
比較例7	比較例3	D	D
比較例8	比較例4	E	E

【0197】

表3の結果から、実施例1～5の画像記録材料用支持体を用いた実施例6～10の電子写真用受像紙は、比較例5～8に比べて光沢性及び画質に優れていることが認められた。

【0198】

（実施例11～15及び比較例9～12）

－電子写真用受像紙－

実施例1～5及び比較例1～4で得た各原紙の画像形成層を設ける側の面（表面）に、固形分で、アクリルエマルジョン（ガラス転移温度（ T_g ）＝60℃）

40質量部、ワックスエマルジョン10質量部、 CaCO_3 40質量部、酸化デンプン10質量部、及び適量の水を混合した水系ポリマー塗布液をゲートロールコーターを用いて、固形分で 4 g/m^2 となるように塗布し、乾燥させて、各水系ポリマー塗布支持体を作製した。

【0199】

実施例6～10及び比較例5～8において、実施例1～5及び比較例1～4の各原紙の代わりに前記各水系ポリマー塗布支持体を用いた以外は、実施例6～10及び比較例5～8と同様にして、実施例11～15及び比較例9～12の各電子写真用受像紙を作製した。

【0200】

得られた各電子写真用受像紙について、上記実施例6～10及び比較例5～8と同様にして、画質及び光沢性を評価した。結果を表4に示す。

【0201】

【表4】

	原紙	光沢性	画質
実施例11	実施例1	A	A
実施例12	実施例2	A	A
実施例13	実施例3	A	A
実施例14	実施例4	A	A
実施例15	実施例5	A	B
比較例9	比較例1	B	C
比較例10	比較例2	C	C
比較例11	比較例3	C	D
比較例12	比較例4	C	E

【0202】

(実施例16～20及び比較例13～16)

—写真印画紙—

実施例1～5及び比較例1～4で作製した各原紙の画像形成層を設ける側の面(表面)に TiO_2 を10質量%含有するLDPEを厚みが $25\mu\text{m}$ になるよう

に押出コーティングした。一方、各原紙の画像形成層を設ける側の面（裏面）に、LDPE/HDP E=1/1（質量比）のポリエチレン（PE）を厚みが20 μ mとなるように押出コーティングして、両面ポリエチレン樹脂被覆支持体を作製した。該両面ポリエチレン樹脂被覆支持体の表面（LDPE面側）にコロナ放電処理を行い、ゼラチンを0.1 g/m²塗布し、各印画紙用支持体を作製した。

【0203】

得られた各印画紙用支持体のゼラチン塗布面に、イエロー発色カラー写真用ハロゲン化銀ゼラチン乳剤層（10 g/m²）、ゼラチン中間層、マゼンタ発色カラー写真用ハロゲン化銀ゼラチン乳剤層（10 g/m²）、ゼラチン中間層、シアン発色カラー写真用ハロゲン化銀ゼラチン乳剤層（10 g/m²）、ゼラチン保護層をこの順に重層塗布し、実施例16～20及び比較例13～16の各写真印画紙を作製した。

【0204】

得られた各写真印画紙を露光、現像処理し、写真プリントを得た。各写真プリントの画面の表面平滑性（微小凹凸（1mm以下））、及び表面平滑性（うねり凹凸（5～6mm））を下記方法により評価した。結果を表5に示す。

【0205】

<表面平滑性（微小凹凸（1mm以下）>

各写真プリントを目視で観察し、下記基準に基づいて、表面平滑性（微小凹凸（1mm以下））の最も良好なものをAとして、次いで、B、C、D、Eとランク付けし、評価した。

〔評価基準〕

A・・・非常に優れている（高画質記録材料として有効）。

B・・・優れている（高画質記録材料として有効）。

C・・・中間である（高画質記録材料として不可）。

D・・・劣る（高画質記録材料として不可）。

E・・・非常に劣る（高画質記録材料として不可）。

【0206】

<表面平滑性（うねり凹凸（5～6 mm）>

各写真プリントを目視で観察し、下記基準に基づいて、表面平滑性（うねり凹凸（5～6 mm）の最も良好なものをAとして、次いで、B、C、D、Eとランク付けし、評価した。

〔評価基準〕

A・・・非常に優れている（高画質記録材料として有効）。

B・・・優れている（高画質記録材料として有効）。

C・・・中間である（高画質記録材料として不可）。

D・・・劣る（高画質記録材料として不可）。

E・・・非常に劣る（高画質記録材料として不可）。

【0207】

【表5】

	原紙	微小凹凸	うねり凹凸
実施例16	実施例1	A	A
実施例17	実施例2	A	A
実施例18	実施例3	B	A
実施例19	実施例4	B	A
実施例20	実施例5	B	B
比較例13	比較例1	B	D
比較例14	比較例2	C	C
比較例15	比較例3	D	D
比較例16	比較例4	E	E

【0208】

表5の結果から、実施例1～5の原紙を有する画像記録材料用支持体を用いた実施例16～20の写真印画紙は、比較例13～16に比べて微小凹凸及びうねり凹凸がいずれも小さく、表面平滑性に優れていることが認められた。

【0209】

【発明の効果】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、極めて平滑性に優

れ、かつ、銀塩写真と同レベルの高画質な画像を形成できる画像記録材料用支持体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

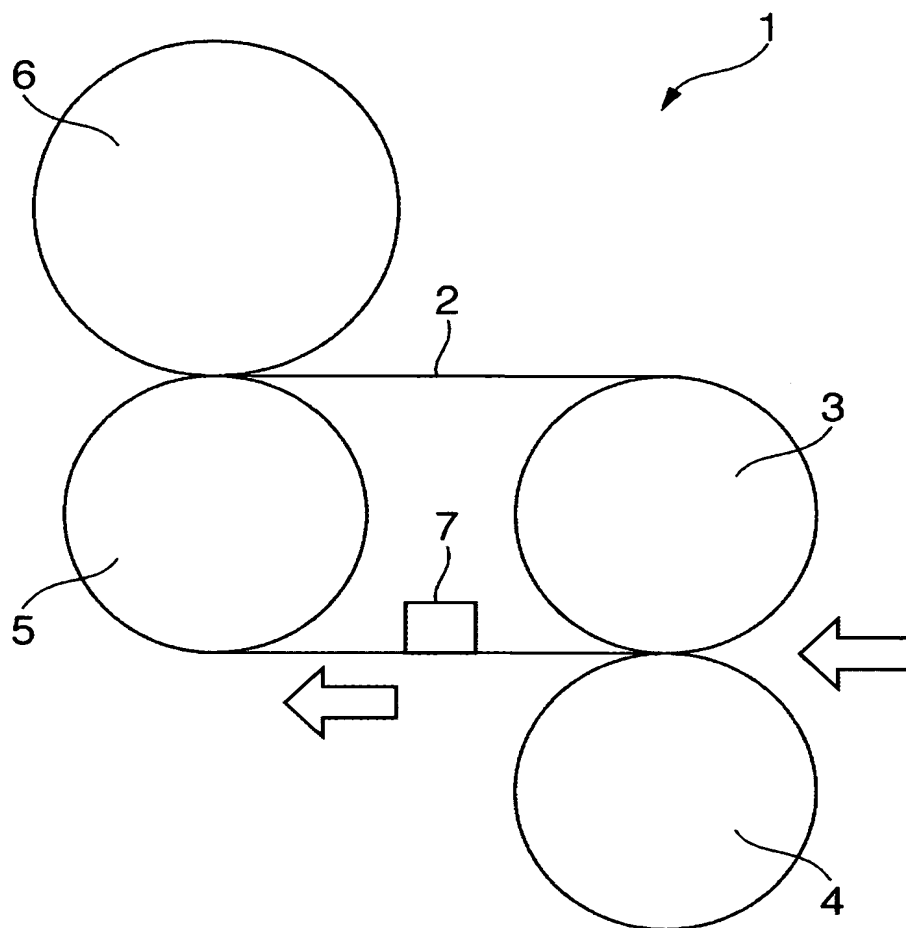
図 1 は、実施例で使用したプリンターにおけるベルト定着装置の概要構成図である。

【符号の説明】

- 1 ベルト定着装置
- 2 定着ベルト
- 3 加熱ローラ
- 4 加圧ローラ
- 5 テンションローラ
- 6 クリーニングローラ
- 7 冷却装置

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極めて平滑性が優れ、かつ、銀塩写真と同レベルの高画質な画像を形成することを可能とする画像記録材料用支持体及びその製造方法並びに画像記録材料の提供。

【解決手段】 少なくとも原紙を含む画像記録材料用支持体において、前記原紙における地合指数（絞り 1. 0 mm）が 8 0 以上である画像記録材料用支持体。該支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃にて 3 0 秒間接触させた前後における地合指数（絞り 1. 0 mm）の変化量（接触前の地合指数－接触後の地合指数）が 1 0 以下である態様、原紙の密度が 0. 9 5 g / c m ³ 以上である態様、支持体の画像形成層を設ける側の表面に、水を 2 0 ℃にて 3 0 秒間接触させた前後における密度変化量（接触前の密度－接触後の密度）が 0. 0 5 g / c m ³ 以下である態様、などが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-181411
受付番号	50301059648
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成 15 年 6 月 30 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100107515
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木 1-19-12 新代々木ビル 206 山の手合同国際特許事務所
【氏名又は名称】	廣田 浩一

【選任した代理人】

【識別番号】	100107733
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木 1-19-12 新代々木ビル 206 山の手合同国際特許事務所
【氏名又は名称】	流 良広

特願 2 0 0 3 - 1 8 1 4 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社